

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Energías libres de Gibbs de exceso en sistema de n-alcano +  
Alcano + n-alcohol**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Damián Rodríguez Cheda**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

---

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS

---

BIBLIOTECA UCM



5303525678

ENERGIAS LIBRES DE GIBBS DE EXCESO  
EN SISTEMAS DE  $n$ -ALCANO +  $n$ -ALCOHOL

---

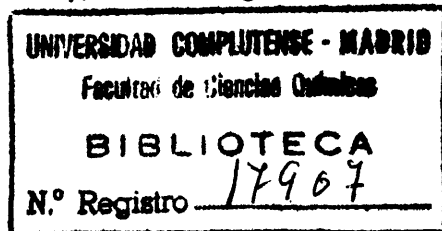
TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

por

DAMIAN RODRIGUEZ CHEDA

X-53-044368-5



Departamento de Química-Física

Instituto de Química-Física

Facultad de Ciencias

"Rocasolano"

Madrid, Abril 1969

A mis padres

A mi esposa

Este trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Termodinámica Estadística del Instituto de Química-Física "Rocasolano", del C.S. I.C., bajo la dirección del Dr. Mateo Díaz Peña, Profesor Agregado de Química Física y Jefe del citado Laboratorio, a quien expreso mi agradecimiento.

Deseo manifestar mi reconocimiento al Prof. Dr. D. Octavio R. Foz Gazulla, Catedrático de Química-Física de esta Facultad, por haber aceptado la presentación de esta Tesis.

También expreso mi gratitud al Prof. Dr. D. Antonio Ríos Miró, Director del Instituto "Rocasolano", por las facilidades que en él se me han dispensado.

Igualmente, expreso mi agradecimiento a la Comisaría de Protección Escolar y Asistencia Social por la concesión de una beca de Ayuda a la Investigación, durante el periodo de realización de esta Tesis.

# I N D I C E

	Pág.
1.- INTRODUCCION. . . . .	1
1.1.- Generalidades . . . . .	1
1.2.- Medidas de presiones de vapor . . . . .	3
1.3.- Sistemas de alcano-alalcohol. . . . .	3
2.- TECNICA EXPERIMENTAL. . . . .	5
2.1.- Sistema de vacío. . . . .	5
2.2.- Medida de la presión. . . . .	5
2.2.1.- Corrección de presiones . . . . .	7
2.3.- Medida de la temperatura. . . . .	10
2.3.1.- Calibrado del termopar. . . . .	10
2.4.- Toma de muestras. . . . .	13
2.4.1.- Análisis de las fases líquida y va- por . . . . .	18
2.4.2.- Calibrado de picnómetros. . . . .	18
2.5.- Principio general de operación. . . . .	24
3.- SUSTANCIAS PURAS. . . . .	30
3.1.- Métodos de purificación . . . . .	30
3.1.1.- Tetracloruro de carbono . . . . .	30
3.1.2.- Ciclohexano . . . . .	30
3.1.3.- Benceno . . . . .	30
3.1.4.- Metanol . . . . .	30
3.1.5.- Etanol. . . . .	30
3.1.6.- n-Propanol. . . . .	31
3.1.7.- n-Hexano. . . . .	31
3.1.8.- n-Heptano . . . . .	31
3.2.- Constantes físicas. . . . .	31
3.2.1.- Presiones de vapor. . . . .	31
3.2.1.1.- Metanol . . . . .	31
3.2.1.2.- Etanol. . . . .	32
3.2.1.3.- n-Propanol. . . . .	33
3.2.1.4.- n-Hexano. . . . .	33
3.2.1.5.- n-Heptano . . . . .	34

	Pág.
3.2.2.- Densidades e Índices de refracción. .	34
3.2.3.- Segundo coeficiente del virial $B_1$ . .	35
3.2.4.- Segundo coeficiente del virial de las mezclas $B_{12}$ . . . . .	39
4.- VOLUMENES DE EXCESO $V^E$ . . . . .	42
4.1.- Técnica experimental. . . . .	42
4.2.- Resultados experimentales . . . . .	45
5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES: $p$ , $x$ , $y$ , $G^E$ . . . . .	59
5.1.- Relación entre $p$ , $x$ , $y$ , $G^E$ . . . . .	59
5.2.- Resultados experimentales . . . . .	63
5.2.1.- Benceno(1)+Ciclohexano(2). 70°C . . .	63
5.2.2.- Etanol(1)+n-Hexano(2). 50°C . . . .	68
5.2.3.- Etanol(1)+n-Heptano(2). 40°C y 60°C .	69
5.2.4.- n-Propanol(1)+n-Hexano(2). 50°C . . .	72
5.2.5.- n-Propanol(1)+n-Heptano(2). 60°C. . .	79
5.3.- Errores . . . . .	88
5.3.1.- Composición . . . . .	88
5.3.2.- Temperatura . . . . .	88
5.3.3.- Presión . . . . .	89
5.3.4.- Volúmenes molares . . . . .	89
5.3.5.- Coeficientes del virial . . . . .	90
5.3.6.- Potenciales químicos de exceso. . . .	90
6.- CONSISTENCIA DE DATOS . . . . .	95
6.1.- Método gráfico. . . . .	95
6.2.- Método analítico. . . . .	97
7.- TERMODINAMICA ESTADISTICA DE SISTEMAS FORMADOS POR n-ALCANO + n-ALCOHOL. . . . .	114
7.1.- Introducción. . . . .	114
7.2.- Suposiciones básicas del modelo de red. . . .	115
7.3.- $F^E$ para tres contactos y aproximación cero. .	117
7.4.- Procesos de mezcla. . . . .	122
7.5.- Tipos de elementos. . . . .	123
7.6.- Cálculo de $w_{ab}/k$ . . . . .	125

	Pág.
7.7.- Valores experimentales de $G^E$ . . . . .	136
7.8.- Cálculo de $w/k$ para los contactos $CH_3$ , $CH_2$ , OH. . . . .	138
7.9.- Valores calculados de $F^E$ para los contactos $CH_3$ , $CH_2$ y OH . . . . .	143
7.10.- Cálculo de $w/k$ para los contactos $CH_3$ , $CH_2-CH_2$ , $CH_2-OH$ . . . . .	153
7.11.- Valores calculados de $F^E$ para los contactos $CH_3$ , $CH_2-CH_2$ , $CH_2-OH$ . . . . .	158
8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES. . . . .	167
9.- BIBLIOGRAFIA. . . . .	169

## INTRODUCCION

### 1.1.- Generalidades.

El trabajo descrito en la presente memoria forma parte de un estudio general de propiedades de equilibrio de mezclas binarias que se lleva a cabo en la Cátedra de Química Física de la Universidad de Madrid.

La mayoría de las contribuciones a la teoría de disoluciones líquidas a surgido debido al estudio de modelos físicos con ayuda de la Termodinámica Estadística. Dichas teorías predicen el tipo de variaciones que es de esperar sucedan cuando se mezclan dos líquidos.

La comprobación experimental de la validez de dichas teorías se basa en la medida de ciertas magnitudes termodinámicas, en especial de la energía libre de Gibbs de exceso  $G^E(T, p, x)$  en función de la temperatura, la presión y la composición, ya que por diferenciación de esta magnitud con respecto a  $T$  y  $p$  se obtienen las demás magnitudes de exceso. Sin embargo los resultados que se obtendrían derivando  $G^E$  carecen de precisión para la comprobación experimental de teorías del estado líquido, por lo que se prefiere su medida directa.

Las magnitudes que suelen medirse para el estudio de cualquier teoría son las siguientes

1.-  $G^E$  = Energía de Gibbs de exceso. Se conoce a partir de medidas de presiones de vapor isotérmicas.

2.-  $H^E$  = Calor de mezcla

Se puede conocer a partir de medidas de presiones de vapor y su variación con la temperatura, aunque este método no conduce generalmente a resultados dignos de crédito, por lo que es necesario su medida directa.



3.-  $S^E$  = entropía de exceso. Dicha magnitud se define por

$$S^E = - \frac{dG^E}{dT} = \frac{H^E - G^E}{T} \quad (1.1)$$

lo que nos indica que la podemos conocer a partir de 1 y 2.

4.-  $V^E$  = volumen de exceso. Dicha magnitud no es más que  $dG^E/dp$ , se puede conocer bien por medida de densidades o por métodos dilatométricos. Ambos métodos se emplean.

5.-  $dV^E/dp = d^2G^E/dp^2$ . Se puede conocer a partir de medidas de compresibilidades isotérmicas

$$\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T \quad (1.2)$$

de los líquidos puros y sus mezclas. También se puede conocer conjugando medidas de ultrasonidos con capacidades caloríficas.

6.-  $d^2G^E/dT \cdot dp = dV^E/dT$ . Se puede conocer midiendo el volumen de exceso a diversas temperaturas o el coeficiente de expansión de la mezcla

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p \quad (1.3)$$

7.-  $d^2G^E/dT^2 = 1/T(dH^E/dT) = -C_p/T$ . La variación de  $H^E$  con la temperatura nos dará esta magnitud aunque es mejor su medida directa.

Ninguna de las teorías actuales del estado líquido es lo suficientemente exacta como para ser sensible a derivadas de  $G^E$  superiores a la segunda.

Este trabajo esta dedicado a la medida de la primera de las propiedades, es decir, a la medida de  $G^E$ .

### 1.2.- Medidas de presiones de vapor

Los potenciales químicos de mezcla se obtienen normalmente a partir de medidas de presiones de vapor de mezclas de líquidos, de la composición y de la temperatura. Medidas directas de estas magnitudes sólo se pueden realizar convenientemente usando métodos dinámicos. El uso de aparatos estáticos, en los que se mide la presión de una mezcla de composición conocida, necesita del cálculo indirecto de la composición del líquido o del vapor que necesita del conocimiento preciso de una ecuación de estado de la mezcla gaseosa. Esta forma de medida parece, en principio, la más deseable, aunque desafortunadamente no se conoce la susodicha ecuación de estado en la mayoría de los casos. Por tanto la mayoría de las medidas se han hecho por el método dinámico.

### 1.3.- Sistemas de alcano-alcohol

Dentro de los sistemas más apropiados para el estudio del modelo de red es el compuesto por moléculas de diferente longitud de cadena, como pueden ser los formados por alcano-alcano, ampliamente estudiados o alcohol-alcohol, del que existen medidas de calores de mezcla. De especial interés son los sistemas formados por alcano-alcohol, pues esto introduce una serie de nuevos conceptos con los que comprobar la teoría más profundamente. Estos conceptos son la aparición de nuevos elementos que van a llenar la red cuasi-cristalina, por lo que las combinaciones de los diferentes contactos se incrementa, necesitándose a la vez, para la perfecta comprobación de la teoría, del uso de sistemas formados por alcano-alcano y alcano-alcohol.

Puesto que el método experimental usado en la presente memoria requiere que la volatilidad relativa de los componentes sea alta, esto nos restringe a sistemas formados por los primeros miembros de la serie de alcoholes y el hexano y heptano

en los alcanos. Tampoco se ha podido medir los sistemas formados por metanol con n-alcano, ya que estos líquidos se separan en dos fases.

## 2.- TECNICA EXPERIMENTAL

La técnica puesta a punto entra dentro de lo que podríamos llamar ebullómetros dinámicos. Se determinan equilibrios midiendo, a temperatura constante, presiones y composición de la fase líquida y vapor.

Fundamentalmente, en la construcción del aparato, se han seguido las ideas de Brown<sup>1</sup> y podemos desglosarlo en las siguientes partes:

### 2.1.- Sistema de vacío

Esta formado por una bomba de alto vacío, construida en el Torres Quevedo y una bomba difusora de mercurio, de vidrio Pyrex.

La línea de vacío va conectada por la llave  $L_3$ , Fig. 2.1, a la rama superior del manómetro de precisión  $M_1$  y por las llaves  $L_4$ ,  $L_9$  y  $L_{10}$  al ebullómetro. Lleva también incorporado un manómetro secundario  $M_3$ , una de cuyas ramas está conectada al balón B, muy útil cuando se hacen necesarias ligeras correcciones de temperatura del sistema.

El vacío alcanzado es del orden de  $10^{-5}$  mm Hg, precisión más que suficiente para nuestras medidas.

### 2.2.- Medida de la presión

Además del manómetro  $M_3$ , cuya finalidad ha sido esbozada en el párrafo precedente, el aparato lleva incluido el manómetro  $M_2$ , útil para poner el aparato, en primera aproximación, a la temperatura deseada, y el manómetro de precisión  $M_1$ , en el cual se efectúan medidas precisas de presión por diferencias de alturas de las columnas de mercurio en ambas ramas, con el catetómetro.

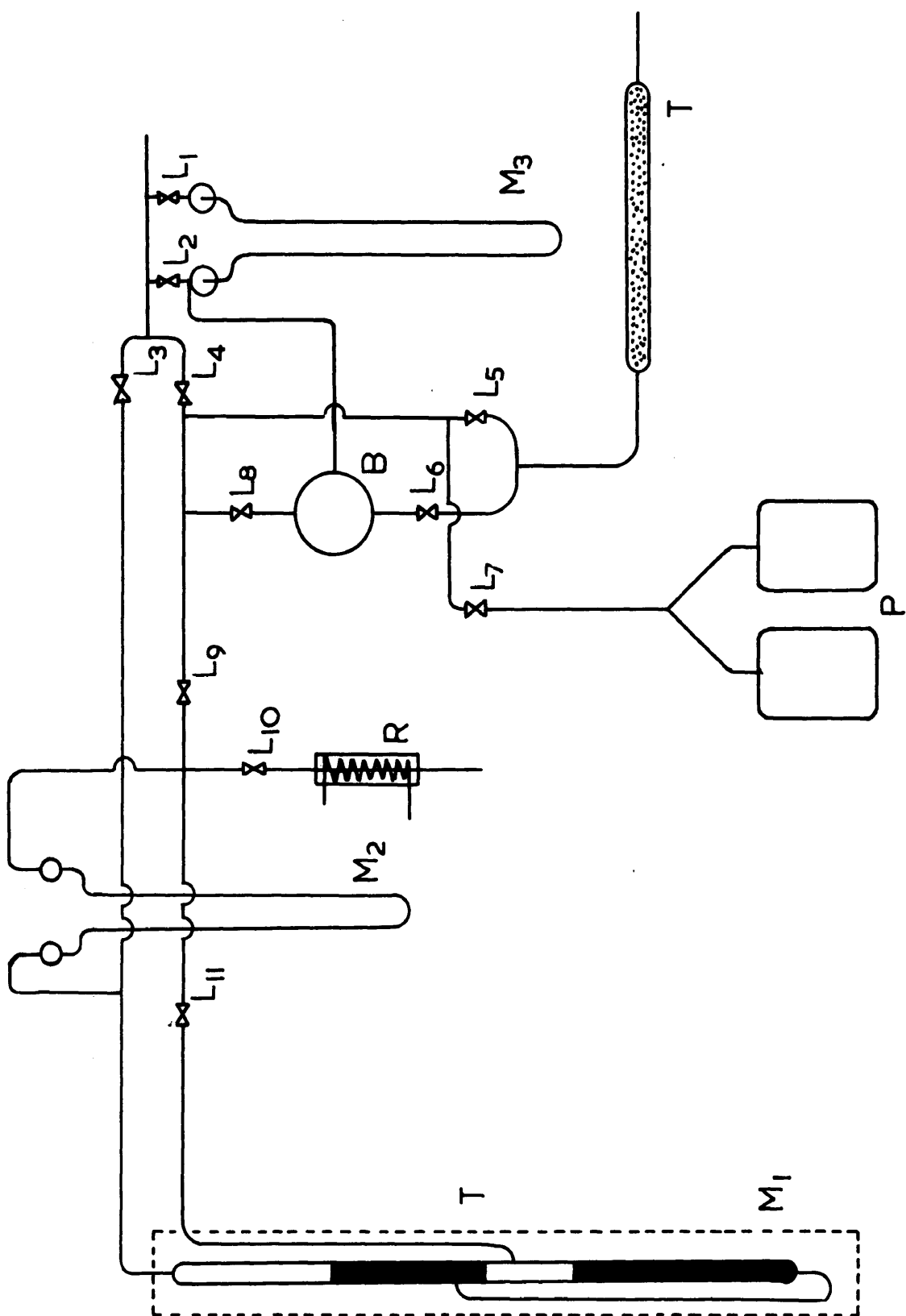


Fig. 2.1.- ESQUEMA DE VACIO.

Este manómetro, encerrado en un termostato T, cuya temperatura se observa al hacer cada medida, tiene ambas ramas en la misma vertical, con objeto de evitar desplazamientos angulares del catetómetro al enfocar cada menisco, lo que introduciría posibles errores. La rama superior, como hemos dicho, va conectada al sistema de vacío, existiendo en ella siempre uno  $< 10^{-5}$  mm Hg.

2.2.1.- Corrección de presiones a valores "standard". - Con objeto de universalizar nuestras medidas experimentales se han reducido todos los valores de presión encontrados a condiciones "standard", es decir, a  $0^{\circ}\text{C}$  y a una aceleración de la gravedad  $g_0 = 980,665 \text{ cm.sg}^{-2}$ .

Si la temperatura del manómetro es  $t$ , el mercurio tendrá una densidad  $\rho$  y si la aceleración de la gravedad en el laboratorio es  $g$  y, bajo estas condiciones, tuviésemos una presión, en el manómetro  $h$ , equivaldría a una "standard"  $h_0$  dada por la expresión:

$$h_1 \rho_1 g_1 = h_0 \rho_0 g_0 \quad \{2.1\}$$

en donde  $\rho_0$  es la densidad del mercurio a  $0^{\circ}\text{C}$ .

Si la escala del catetómetro está calibrada a una temperatura  $t_0$  y está construida con un material cuyo coeficiente de expansión lineal es  $\alpha_1$  y si la diferencia de nivel entre las dos ramas del manómetro es  $h'_1$ , cuando la escala del catetómetro está a una temperatura  $t_2$ , entonces

$$h_1 = h'_1 \{1 + \alpha_1 (t_2 - t_0)\} \quad \{2.2\}$$

La densidad  $\rho_1$  del mercurio a la temperatura  $t_1$  puede expresarse con bastante precisión por la fórmula:

$$\rho_0 = \rho_1(1 + \alpha_M t_1) \quad \{2.3\}$$

donde  $\rho_0$  es la densidad a  $0^\circ\text{C}$  y  $\alpha_M$  es una constante. Sustituyendo esta ecuación en las expresiones {2.1} y {2.2}:

$$h_0 = h_1' \{1 + \alpha_1(t_2 - t_0)\} \frac{1}{1 + \alpha_M t_1} \frac{g_1}{g_0} \quad \{2.4\}$$

y ya que:

$$\frac{1}{1 + \alpha_M t} \approx 1 - \alpha_M t_1 \quad \{2.5\}$$

podemos poner:

$$h_0 = h_1' \{1 + \alpha_1(t_2 - t_0)\} (1 - \alpha_M t_1) \frac{g_1}{g_0} \quad \{2.6\}$$

$h_0$  = altura ó presión "standard".

$h_1'$  = altura ó presión medida con el catetómetro.

$\alpha_1 = 1,84 \cdot 10^{-5} (\text{grados})^{-1}$ . Para latón<sup>2</sup>.

$\alpha_M = 1,818 \cdot 10^{-4} (\text{grados})^{-1}$ . 3.

$t_0 = 20,0^\circ\text{C}$  = temperatura de calibrado del catetómetro.

$t_2$  = temperatura a la que se encuentra el catetómetro durante la medida.

$t_1$  = temperatura del manómetro durante la medida.

$g_1 = 979,953 \text{ cm.sg}^{-2}$ . MADRID.

$g = 980,665 \text{ cm.sg}^{-2}$ . STANDARD.

En nuestro caso las temperaturas del manómetro y de la escala del catetómetro son idénticas:  $t_1 = t_2$  y por consiguiente, la ecuación {2.6} se transforma en :

$$h_0 = h_1' \{1 + t_1(\alpha_1 - \alpha_M) - \alpha_1 t_0\} \frac{g_1}{g_0} \quad \{2.7\}$$

TABLA 2.1

t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f
19,0	0,99580	20,0	0,99564	21,0	0,99547	22,0	0,99531	23,0	0,99515	24,0	0,99498		
1	99578	1	99562	1	99546	1	99529	1	99513	1	99497		
2	99577	2	99560	2	99544	2	99528	2	99511	2	99495		
3	99575	3	99559	3	99542	3	99526	3	99510	3	99493		
4	99573	4	99557	4	99541	4	99524	4	99508	4	99492		
5	99572	5	99555	5	99539	5	99523	5	99506	5	99490		
6	99570	6	99554	6	99537	6	99521	6	99505	6	99488		
7	99568	7	99552	7	99536	7	99219	7	99503	7	99487		
8	99567	8	99550	8	99534	8	99518	8	99502	8	99485		
9	99565	9	99549	9	99533	9	99516	9	99500	9	99484		
25,0	0,99482	26,0	0,99466	27,0	0,99450	28,0	0,99433	29,0	0,99417	30,0	0,99401		
1	99481	1	99464	1	99448	1	99432	1	99415	1	99399		
2	99479	2	99463	2	99446	2	99430	2	99414	2	99397		
3	99477	3	99461	3	99445	3	99428	3	99412	3	99396		
4	99476	4	99459	4	99443	4	99427	4	99410	4	99394		
5	99474	5	99458	5	99441	5	99425	5	99409	5	99392		
6	99472	6	99456	6	99440	6	99423	6	99407	6	99391		
7	99471	7	99454	7	99438	7	99422	7	99405	7	99389		
8	99469	8	99453	8	99437	8	99420	8	99404	8	99387		
9	99468	9	99451	9	99435	9	99419	9	99402	9	99386		



Para mayor comocidad hemos tabulado:

$$f = \{1 + t_1(\alpha_1 - \alpha_M) - \alpha_1 t_0\} \frac{g_1}{g_0} \quad \{2.8\}$$

en función de  $t_1$ , Tabla 2.1

$$h_0 = h_1' f \quad \{2.9\}$$

Mediante la Tabla 2.1 y la ecuación {2.9} todas nuestras presiones han sido reducidas a valores "standard".

### 2.3.- Medida de la temperatura

Las temperaturas se han medido con un termopar cobre-constantan. La soldadura "caliente" se ha introducido en el pozo termométrico P, Fig. 2.2 de la cámara de separación. La soldadura "fría" en un vaso Dewar conteniendo una mezcla de agua y hielo, fabricado este por nosotros siempre en las mismas condiciones, a partir de agua bidestilada.

En serie con el circuito del termopar se intercaló un potenciómetro H-TINSLEY, Mod. 4363-D-AUTO, con un galvanómetro Kipp A-70-1774, cuya sensibilidad es de 0,5  $\mu$ V. Como pila de referencia se utilizó una Weston CAMBRIDGE, cuyo coeficiente de temperatura es 0,00005 V.

2.3.1.- Calibrado del termopar.- Con este objeto se seleccionaron las siguientes sustancias: Tetracloruro de carbono, Benceno y Ciclohexano, de alto grado de pureza ya en origen o bien purificadas por nosotros y cuyas constantes físicas se citan a continuación en la Tabla 2.2.

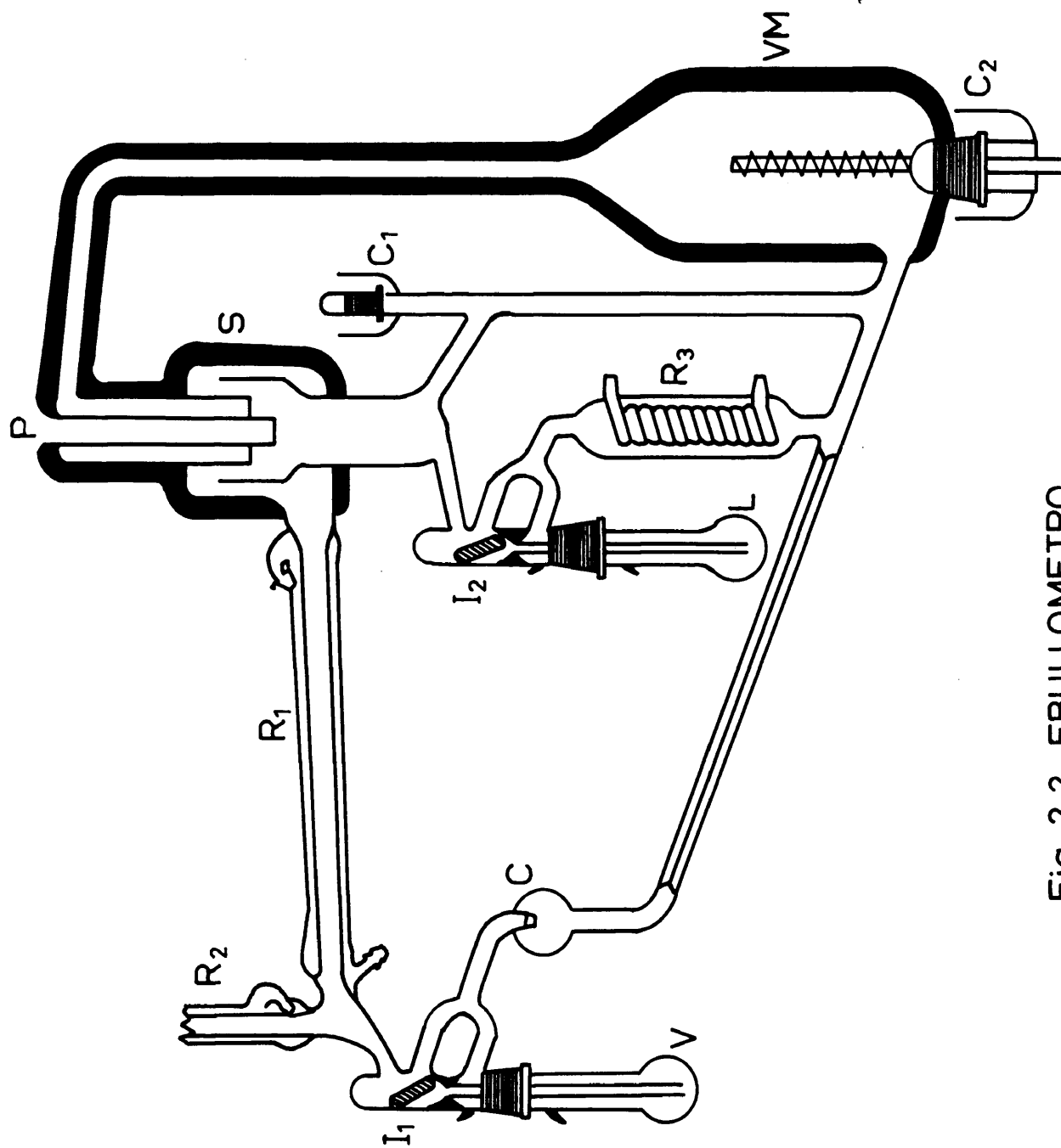


Fig. 2.2. EBULLOMETRO.

TABLA 2.2

	DENSIDAD 25,00°C		INDICE DE REFRACCION $n_p^{25}$	
	Nosotros	Bibliografía	Nosotros	Bibliografía
$Cl_4C$	1,5843	1,58429 4 1,58414 5	1,4569	1,45739 7
$C_6H_{12}$	0,7738	0,77383 5 0,77389 6	1,4234	1,4234 1
$C_6H_6$	0,8737	0,87366 7 0,87370 6	1,4979	1,49792 7

Condición indispensable para que una sustancia valga para nuestro calibrado es que en la bibliografía se disponga de una ecuación de presiones de vapor de garantía. Hemos encontrado para:

Tetracloruro de carbono:<sup>8</sup>

$$\log p = 6,68148 - 1045,022/T - 99,577/T^2 \quad \{2.10\}$$

Ciclohexano<sup>8</sup>

$$\log p = 6,97180 - 1368,565/T + 9,293 \times 10^3/T^2 - 1,32146 \times 10^7/T^3 \quad \{2.11\}$$

Benceno<sup>9</sup>

$$\log p = 6,91210 - 1214,645/(221,205 + t) \quad \{2.12\}$$

Adams ha confeccionado unas tablas<sup>3</sup> en las que se expresa, para termopares cobre-constantan la F.E.M. creada en función de diferencias de temperaturas, fuerza electromotriz que nosotros denominaremos  $E_A$ .

Nosotros, para las sustancias antes indicadas hemos medido la fuerza electromotriz creada  $E_{ob}$  a varias presiones de vapor. Con estas, y utilizando las distintas ecuaciones de presión de vapor fueron calculadas las temperaturas correspondientes y a partir de ellas con las tablas de Adams la  $E_A$ . Se obtiene así una desviación:

$$\Delta E = E_{ob} - E_A \quad \{2.13\}$$

para cada presión, o mejor dicho, para cada temperatura.

Los resultados obtenidos se expresan en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5. En la figura 2.3 se representa

$$\Delta E = f(t) \quad \text{ó} \quad \Delta E = f(E_A)$$

Como puede observarse, y era de esperar, la curva de calibrado viene representada por una función lineal, y es independiente del tipo de sustancia utilizado para calibrar el termopar.

Como quiera que nosotros efectuaremos medidas a temperatura constante y el control de esta invariancia se efectuará por la constancia de la  $E_{ob}$  leída en el potenciómetro, para conocer la  $E_{ob}$  que corresponde a una temperatura dada, consiste en entrar con este valor en las tablas de Adams<sup>3</sup>, obteniendo así  $E_A$ , con este, por abscisas, en la gráfica de la figura 2.3, con lo que, en ordenadas tendremos  $\Delta E$ , y con estos valores, en la ecuación {2.13}, se deduce  $E_{ob}$ .

#### 2.4.- Toma de muestras

Para que las muestras sean representativas del equilibrio a una temperatura determinada, los frascos de toma de muestra, V y L van conectados al ebulómetro de la forma indicada en

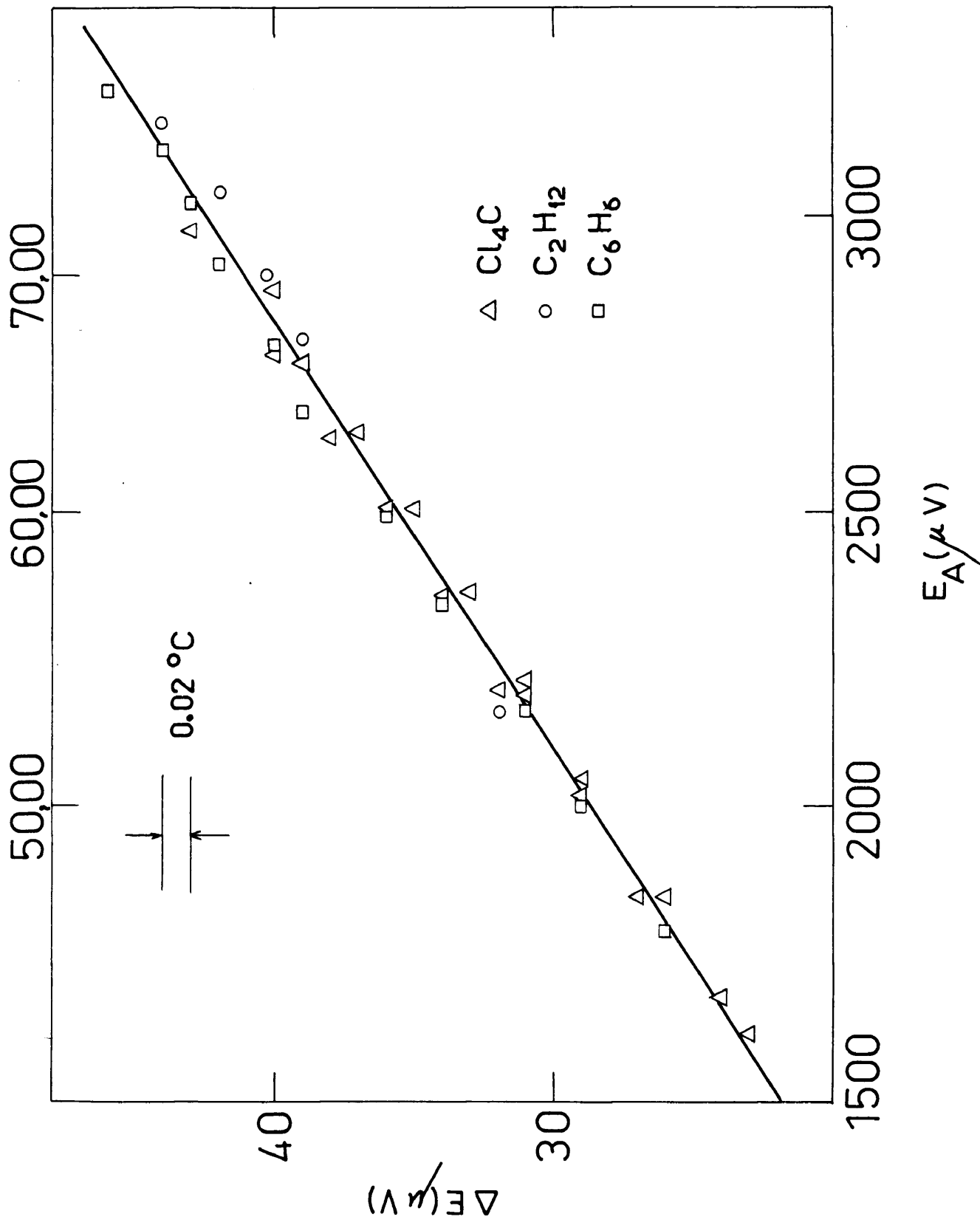


Fig. 2.3.- GRAFICA DE CALIBRADO DEL TERMOPAR.

la figura 2.2, o más en detalle en la Fig. 2.4. Como puede deducirse de estos esquemas, tanto la fase líquida como la vapor, previamente licuada, entran en el frasco de toma de muestra por su parte inferior, lo que permite una renovación constante del contenido. Unos conos perfectamente esmerilados, aseguran una unión estanca, condición indispensable, de los frascos al aparato, ya que no es posible utilizar grasa de ninguna clase, para evitar la eventualidad de que se introduzcan en el líquido, variando de esta forma su densidad.

TABLA 2.3  
TETRACLORURO DE CARBONO

P	E <sub>Ob</sub>	t°C	E <sub>A</sub>	ΔE
213,71	1634	40,04	1611	23
226,53	1698	41,53	1674	24
264,24	1871	45,53	1844	27
264,81	1872	45,60	1846	26
308,03	2048	49,65	2019	29
314,02	2071	50,17	2042	29
353,55	2214	53,45	2183	31
358,14	2230	53,81	2198	32
361,83	2242	54,10	2211	31
405,40	2385	57,34	2351	34
408,99	2395	57,57	2362	33
456,76	2539	60,86	2504	35
457,30	2540	60,85	2504	36
502,49	2665	63,66	2627	38
506,41	2674	63,89	2637	37
553,74	2796	66,61	2757	39
555,98	2803	66,74	2763	40
603,24	2915	69,27	2875	40
647,17	3017	71,49	2974	43

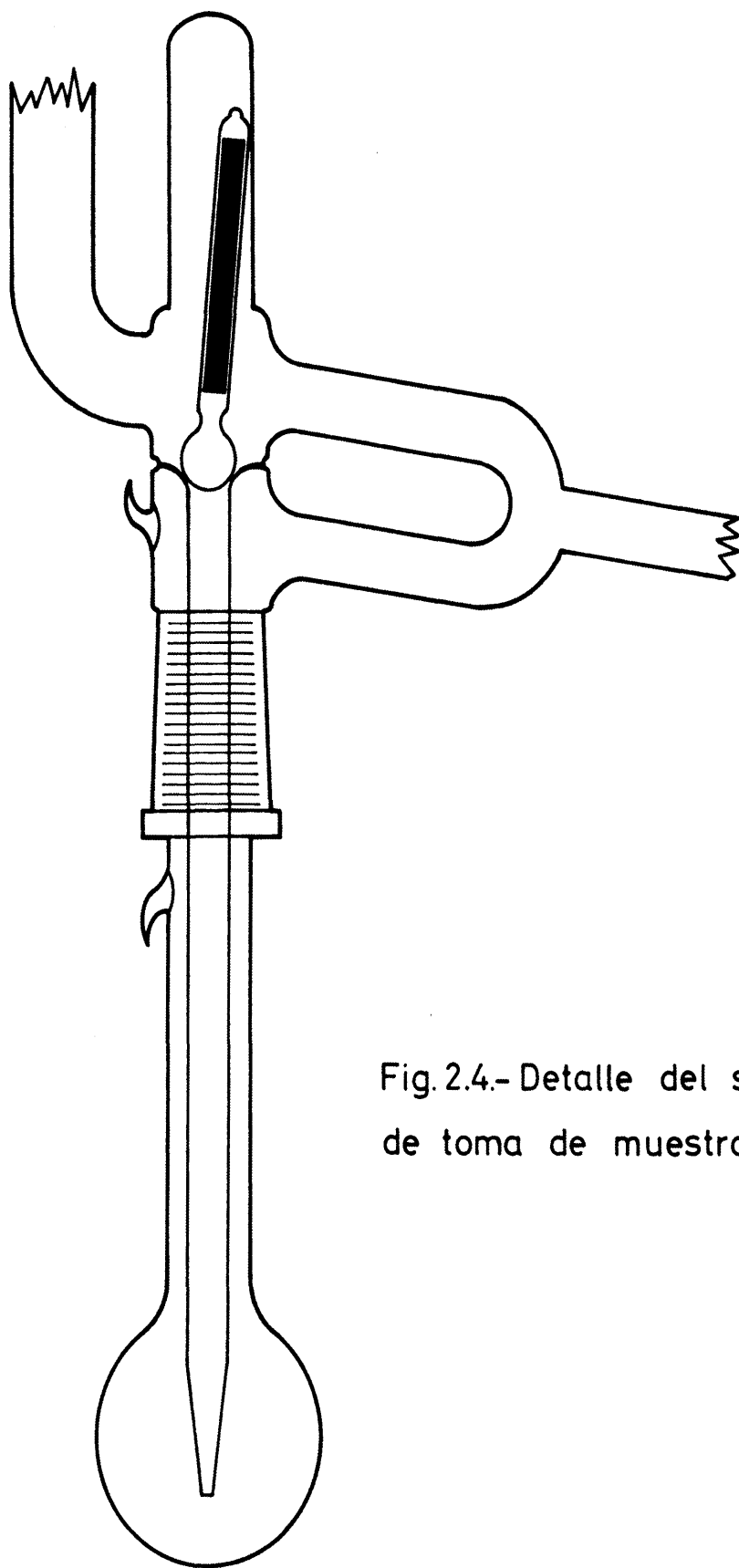


Fig.2.4.- Detalle del sistema de toma de muestra.

TABLA 2.4

## BENCENO

P	$E_{Ob}$	$t^{\circ}C$	$E_A$	$\Delta E$
215,79	1809	44,11	1783	26
262,58	2027	49,15	1998	29
303,01	2192	52,94	2161	31
351,42	2369	56,97	2335	34
401,13	2533	60,69	2497	36
458,09	2704	64,52	2665	39
503,44	2828	67,30	2788	40
554,45	2958	70,20	2916	42
600,06	3067	72,62	3024	43
640,37	3159	74,64	3115	44
682,47	3251	76,65	3205	46

TABLA 2.5

## CICLOHEXANO

P	$E_{Ob}$	$t^{\circ}C$	$E_A$	$\Delta E$
301,32	2187	52,80	2155	32
501,06	2834	67,48	2795	39
538,84	2935	69,71	2895	40
598,57	3083	72,99	3041	42
648,47	3199	75,54	3155	44

Una vez que se alcanza el equilibrio en el aparato, después de medida la presión en el manómetro, los frascos de toma de muestra pueden aislarse de todo el sistema mediante los cierres magneticos, también indicados en las figuras 2.2 y



2.4 por la letra I. De esta forma puede detenerse todo el conjunto, ponerlo a presión atmosférica, sin que exista el peligro de que escurran hacia los frascos toma de muestra líquidos que en el momento de la detención ya no representan al equilibrio.

La muestra de la fase vapor se encuentra a una temperatura tal que no hace preciso ningún cuidado especial, ya que ha pasado por un refrigerante, el  $R_2$ , fig. 2,2. No ocurre lo mismo con la muestra de la fase líquida. Esta se encuentra practicamente a la temperatura a la que se ha efectuado la medida. Es por ello conveniente enfriar con una mezcla de agua y hielo el frasco, antes de separarlo del aparato, sobre todo si se trabaja con algún componente volátil.

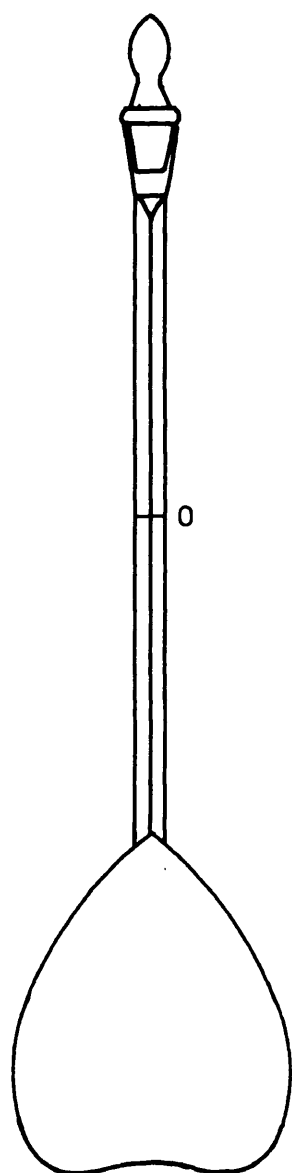
En la lámina I podemos ver en fotografía, una visión de conjunto de la técnica montada.

2.4.1.- Análisis de las fases líquida y vapor.- La composición de ambas fases se determina por pícnometría. La densidad de cada muestra se relaciona con la composición utilizando una gráfica de gran precisión deducida midiendo la densidad de mezclas de composición conocida, en la forma que más adelante veremos

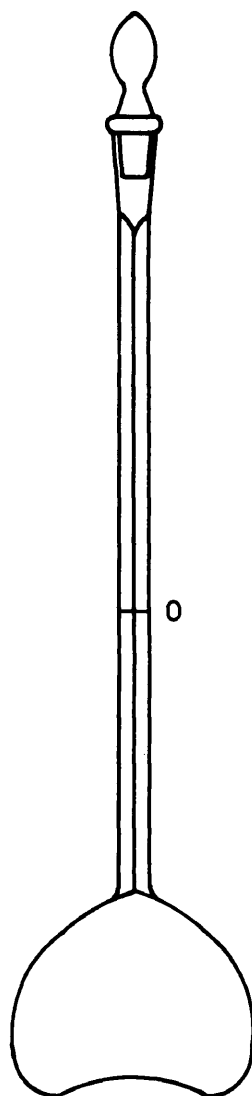
2.4.2.- Calibrado de picnómetros.- Utilizaremos dos tipos de picnómetros, unos para medir densidades propiamente dichas, y otros para preparar las mezclas de composición conocida y a la vez medir su densidad. Del primer tipo, cuya capacidad aproximada es 10 ml, hemos construido 8 y del segundo, capacidad 25 ml, 11.

La figura 2.5 nos dá una idea de su forma. No pertenecen al tipo de picnómetros de enrase. En el capilar, de un tubo de precisión marca "Veridia", se ha hecho una señal de





MATRAZ DE MEZCLAS



PICNOMETRO

Fig. 2.5.

referencia y la altura que alcanza el líquido en el capilar, una vez termostatizado, se mide, refiriéndola a dicha señal.

El calibrado vendrá expresado por el volumen  $V_0$  hasta la señal de referencia y el volumen por unidad de longitud de capilar  $V_e$ .

Como líquido de calibrado hemos utilizado agua bidestilada. El nivel en el tubo capilar se midió utilizando un catetometro capaz de apreciar 0,05 mm. Se han efectuado tres medidas por cada picnómetro, con diferentes cantidades de agua, procurando que estas fueran tales que el menisco estuviese en la parte inferior, media y superior del capilar. Las medidas de altura se efectuaron con el picnómetro sumergido en un termostato a  $25,00^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$ . Por supuesto, los picnómetros se pesaron antes y después de llenarlos, anotandose la temperatura a la que se efectuó la pesada. Todos los picnómetros van provistos de tapón esmerilado de cierre.

Las alturas en el capilar se midieron tangencialmente al menisco, por consiguiente, el volumen del líquido comprendido entre el plano tangencial y el menisco será preciso tenerlo en cuenta, mientras no se demuestre que es despreciable.

Si suponemos que el menisco tiene forma de un casquete esférico, este volumen,  $V_m$ , valdrá:

$$V_m = \frac{\pi h}{2} \left( r^2 - \frac{h^2}{2} \right) \quad \{2.14\}$$

donde:

$h$  = altura del menisco

$r$  = radio del capilar

El volumen  $V$  del líquido en el picnómetro podemos expresarlo por:

$$V = V_c + V_s + V_m \quad \{2.15\}$$

$V_c$  = volumen del picnómetro hasta la marca de referencia.

$V_s$  = volumen del capilar desde la marca de referencia hasta la base del menisco.

Si expresamos por

$M_1$  = pesas en la balanza que equilibran al picnómetro vacío.

$M_2$  = idem para el picnómetro lleno

$\rho_M$  = densidad de las pesas de la balanza.

$\rho_V$  = densidad del vidrio del picnómetro.

$\sigma_1$  = densidad del aire a la temperatura y presión de la primera pesada.

$\sigma_2$  = densidad del aire a la temperatura y presión de la segunda pesada.

$\rho'$  = densidad del líquido a la temperatura de la pesada.

$\rho$  = densidad del líquido a la temperatura del termostato.

$V'$  = volumen del líquido a la temperatura de la pesada.

$V$  = volumen del líquido en el picnómetro a la temperatura del termostato.

$X$  = peso real del picnómetro vacío.

Por la simple aplicación del principio de Arquímedes a las pesadas, podemos escribir las igualdades:

Pesada de picnómetro vacío:

$$M_1 \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_M}\right) = X \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_V}\right) \quad \{2.16\}$$

Pesada de picnómetro lleno:

$$M_2 \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_M}\right) = V' \rho' - V' \sigma_2 + X \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_V}\right) \quad \{2.17\}$$

y de ambas:

$$V'(\rho' - \sigma_2) = M_2(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_M}) - M_1(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_M})(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_V}) \frac{1}{1 - \frac{\sigma_1}{\rho_V}} \quad \{2.18\}$$

Si ambas pesadas se hacen en el mismo día:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$$

y teniendo en cuenta que:

$$V'\rho' = V \cdot \rho$$

tenemos:

$$\rho - \sigma \frac{\rho}{\rho'} = \frac{1}{V} \{(M_2 - M_1)(1 - \frac{\sigma}{\rho_M})\} \quad \{2.19\}$$

La diferencia entre la temperatura del termostato, 25,00°C y la de la balanza, en nuestro laboratorio, nunca fué superior a 5°C. En este caso se puede aproximar:

$$\sigma \cdot \frac{\rho}{\rho'} = \sigma$$

Después de observar las condiciones extremas de presión barométrica y térmicas en nuestro laboratorio, hemos considerado que se puede tomar:

$$\sigma = 0,00111 \pm 0,00001 \text{ gr.ml}^{-1}$$

Como:

$$\rho_M = 7,70 \text{ gr.ml}^{-1} \quad 10$$

$$\rho_V = 2,25 \text{ gr.ml}^{-1} \quad 11$$

podemos poner

$$\rho = \frac{1}{V} \{0,99986 (M_2 - M_1)\} + 0,00111 \quad \{2.20\}$$

fórmula por la que calcularemos todas las densidades en este trabajo.

Para el calibrado con agua a 25,00°C deducimos pues la siguiente fórmula:

$$V = 1,00391(M_2 - M_1) \text{ ml} \quad \{2.21\}$$

Para el caso extremo, menisco semiesférico hemos calculado que:

$$V_M < 0,00006 \text{ ml}$$

lo que lo hace despreciable para calculos de densidad.

En las Tablas 2.6 y 2.7 se dan los resultados del calibrado efectuado en la forma descrita. En sendas columnas se expresan, en primer lugar el número correspondiente a cada picnómetro, luego su peso vacío, a continuación el volumen hasta la marca de referencia y seguidamente el volumen por unidad de longitud de capilar.

En el caso de los picnómetros de 25 ml aproximadamente, en los que prepararemos las mezclas de composición conocida, aparece una columna adicional  $V_T$ , volumen total del picnómetro hasta el tapón, dato importante, como más adelante veremos.

## 2.5.- Principio general de operación

La fase previa a la medida de cualquier sistema es la preparación de las mezclas de composición conocida, que nos sirvan, como hemos indicado, para la determinación de la composición de las fases líquida (x) y vapor (y) en el equilibrio, y también, como veremos, para determinar los volúmenes de exceso,  $V^E$ .

TABLA 2.6  
PICNOMETROS

N°	$M_o$	$V_o$	$V \cdot 10^5$
	gr	ml	ml/mm
1	18,38238	13,4187	177
2	15,42322	14,4475	178
3	16,31745	13,2800	176
4	15,62624	13,4985	178
5	17,96869	14,6267	181
6	17,77838	14,2295	179
7	17,75154	14,3956	179
8	16,16517	15,1832	180

TABLA 2.7  
MATRACES DE MEZCLA

N°	$M_o$	$V_o$	$V \cdot 10^5$	$V_T$
	gr	ml	ml/mm	ml
1	22,51147	26,6308	142	27,1873
2	20,85905	22,9208	143	23,4670
3	19,73149	28,3250	143	28,8694
4	22,37912	29,0185	152	29,5456
5	20,72450	26,9968	144	27,5328
6	21,14962	25,5861	143	26,1385
7	21,12195	25,4924	140	26,0298
8	20,31185	24,6286	148	25,1886
9	20,61245	27,7485	144	28,2605
10	22,04501	25,3999	141	25,9614
11	20,19114	25,1414	139	25,6593



Se utilizaron para este fin los matraces, Fig. 2.5, ya descritos en el parrafo 2.4.2. La técnica de llenado de los matraces y cálculo, con las consiguientes correcciones es la que se describe en el capítulo IV, 4.1. Se determinaron las densidades de las mezclas, por duplicado, utilizando los matraces y los picnómetros. Disponemos de esta forma de una Tabla de valores de densidad frente a composición. La relación entre ambos se establece de forma gráfica, pero con el siguiente artificio:

En una gráfica de gran sensibilidad se representa un valor,  $\Delta$ , frente a la densidad de la mezcla  $\rho$ , siendo

$$\Delta = \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \quad \{2.22\}$$

y

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{V_2^0 + x_1(V_1^0 - V_2^0)}{M_2 + x_1(M_1 - M_2)} \quad \{2.23\}$$

donde  $V^0$  es el volumen molar a 25,00°C, temperatura a la cual se han determinado todas las densidades y M los pesos moleculares de las sustancias. El hábito de las curvas halladas fué similar al indicado en la Fig. 2.6, es decir una parabola, asimétrica en casi todos los casos.

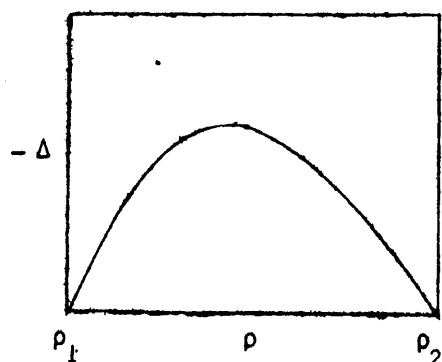


Figura 2.6

Una vez bien representada la función  $\Delta = f(\rho)$  con los valores experimentales obtenidos, el proceso de

cálculo de  $x$  (ó  $y$ , para la fase vapor) es como sigue: Con el valor de la densidad de la mezcla,  $\rho$ , determinamos en la gráfica de gran sensibilidad, cuyo hábito es similar al de la figura 2.6, el correspondiente valor de  $\Delta$ . Por la fórmula {2.21}

De esta forma, al termino de cualquier medida de  $p$ , a temperatura constante, en el equilibrio, tendremos la composición de las fases líquida y vapor con solo retirar muestras de ambos vasos del ebulómetro y determinar sus densidades a 25,00 °C.

Una vez efectuada la preparación precedente, decidida la temperatura a la cual se va a medir el sistema, se entra con este valor en las tablas de Adams<sup>3</sup> de donde deducimos el valor de fuerza electromotriz para nuestro termopar,  $E_A$ . Con este valor entramos en la gráfica, Fig. 2.3 y obtenemos  $\Delta E$  y a partir de este  $E_{0b}$ , valor que introducimos ya en el potenciómetro y que permanecerá inamovible durante todo el tiempo que duren las medidas de este sistema.

Se procede luego a preparar la mezcla de agua y hielo en la cual, dentro de un vaso Dewar se introduce la soldadura fría del termopar.

Se efectua alto vacío en la rama superior del manómetro de precisión  $M_1$ , Fig. 2.1, comprobandolo con el detector. Mediante la llave  $L_3$  se independiza del sistema de vacío dicha rama.

Por el cierre  $C_1$ , Fig. 2.2, se introduce en el ebulómetro el líquido 1. Como el primer paso es medir las presiones de vapor de la sustancia pura a distintas temperaturas, es decir a distintas  $E_{0b}$ , así pues se obturan los cierres  $C_1$  y  $C_2$ , Fig. 2.2, con Hg y se efectua vacío previo a través de la llave  $L_{10}$ . Se conectan las resistencias internas y externas del vaso  $V_M$  con lo que al cabo de pocos minutos comienza a reciclarse el líquido. Cuando haya alcanzado el regimen o bien se determina  $E_{0b}$  en el potenciómetro, o bien, si medimos la presión a una temperatura fija, se logra el ajuste del "spot" en el galvanómetro, indicador de que se genera una  $E_{0b}$  que corresponde a la  $t$  °C deseada, introduciendo o retirando aire a través del pequeño

balón B, Fig. 2.1, mediante su sistema de llaves  $L_6$ ,  $L_8$ ,  $L_9$  y  $L_{10}$ .

Una vez efectuadas las lecturas de las presiones por diferencia de alturas de mercurio en las ramas del manómetro de precisión  $M_1$  con el catetómetro, dispondremos de unas tablas de presiones de vapor que nos servirán de contraste con las obtenidas en la bibliografía. Este puede ser también un criterio de pureza para la sustancia.

Se detiene entonces el aparato, introduciendo aire a través del balón B, y tubo T, Fig. 2.1 y desconectando las resistencias. Por el cierre  $C_1$  se introduce una pequeña cantidad de la sustancia 2. Se efectúa de forma similar el vacío previo, se conectan las resistencias y se regula la ebullición con los autotransformadores a los que van conectados. Se pone a la temperatura deseada el sistema de la forma indicada, admitiendo aire o haciendo vacío a través del balón B, y su sistema de llaves, Fig. 2.1, hasta que el "spot" marque 0 en el galvanómetro. Sobre todo en la primera media hora estos ajustes son frecuentes. Luego se van espaciando y llegan después a ser innecesarios. Una vez alcanzado el equilibrio, suele tardarse de 3 a 4 horas, depende del sistema. Se independiza el manómetro de precisión  $M_1$ , con la llave  $L_{11}$ , Fig. 2.1, se efectúa la lectura de la temperatura del termostato en que vá encerrado T, se comprueba el vacío en la rama superior, y se efectúa la lectura de alturas del Hg en las correspondientes ramas con el catetómetro. La diferencia de alturas de estas ramas, con las correcciones ya indicadas en el parrafo 2.2.1, nos dá el valor de la presión de equilibrio.

Los cierres magnéticos  $I_1$  e  $I_2$  estarán ya colocados por lo cual se podrá poner el sistema a presión ambiente, desconectando las resistencias e introduciendo aire, según hemos descrito. Se enfrian los vasos V y L con agua y hielo y se desconectan del ebulómetro. Se determinan las densidades según

técnica detallada en el parrafo 4.1 y, a traves de ellas, la fracción molar, según indicamos antes. Se conectan de nuevo los vasos V y L, se introduce más componente 2 en el ebulómetro y se comienza de nuevo. Cuando hemos alcanzado una fracción molar superior a 0,5 lo más rápido es variar el ebulómetro, secarlo, llenarlo de componente 2 y empezar por este extremo de nuevo introduciendo el componente 1 en pequeñas cantidades. De esta forma, al final disponemos de una tabla de valores, a cada  $t^{\circ}\text{C}$  de  $p$ ,  $x$  e  $y$ . Estos datos según indicamos en otro lugar servirán para el cálculo de  $G^E$ .

### 3.- SUSTANCIAS PURAS

#### 3.1.- Métodos de purificación

3.1.1.- Tetracloruro de carbono.- Se partió de tetracloruro de carbono, que con la denominación, "reactivo p.a.", suministró la UNION CHEMIQUE BELGUE. Se secó durante una semana sobre lentejas de KOH. Luego se rectificó en columna de 35 platos, con una relación de reflujo 90/1. Se desecharon cabezas y colas.

3.1.2.- Ciclohexano.- Se siguió el método de SCATCHARD et al.<sup>12</sup>, se parte de producto B.D.H. "p.a. y cromatografía". Se secó sobre sulfato magnesico anhidro y se fraccionó en columna de 35 platos. Relación de reflujo 120/1. Se desecharon asimismo cabezas y colas.

3.1.3.- Benceno.- Se partió de Benceno RIEDEL "p.a. y cromatografía". No dió reacción de Tiofeno. Se purificó por rectificación en la columna utilizada con las anteriores sustancias. Relación de reflujo 110/1.

3.1.4.- Metanol<sup>13</sup> y <sup>14</sup>.- Las impurezas más frecuentes son los aldehidos y el agua. Los aldehidos se eliminaron por tratamiento del producto, RIEDEL, "p.a. y cromatografía", con  $\text{NO}_3\text{Ag}$  durante 4 semanas. Se fraccionó luego en columna. Relación de reflujo 40/1. Se trató luego con Mg y se fraccionó de nuevo. Relación de reflujo 60/1.

3.1.5.- Etanol<sup>15</sup>.- Se utilizó la columna a reflujo total hasta eliminar toda el agua. Control por espectroscopía U.V. Se fraccionó luego a una relación de reflujo de 110/1. Se almacenó en atmos-

fera inerte sobre Etilato de Aluminio. Se partió de producto MERCK, p.a. y cromatografía.

3.1.6.- n-Propanol.-- Se partió de producto FLUKA, p.a. Puriss. Se rectificó a una relación de reflujo 85/1.

3.1.7.- n-Hexano<sup>1</sup>.-- Se rectificó en una columna, partiendo de producto FLUKA, Purum, a una relación de reflujo de 50/1. Se trató posteriormente con Acido Clorosulfónico, dos veces y el producto se lavó con Acido Sulfúrico concentrado, Agua e Hidróxido Sódico 10% y de nuevo con Agua. Se secó sobre Cloruro Cálcico anhidro y se fraccionó en columna a una relación de reflujo de 110/1.

3.1.8.- n-Heptano<sup>16</sup>.-- Partiendo de producto FLUKA, Purum ASTM, se destiló en columna a reflujo total. Se separaron las cabezas. El destilado se dejó acumular en la cabeza en un "trap" y se separó después de 24 horas de reflujo total.

En los siguientes párrafos se citan las constantes físicas de los productos finalmente utilizados, comparandolos con los de la bibliografía.

### 3.2.- Constantes físicas

#### 3.2.1.- Presiones de vapor

##### 3.2.1.1.- Metanol

TABLA 3.1  
Presiones de vapor del Metanol

t°C	p mm Hg	
	Este trabajo	Scatchard <sup>7</sup>
40,00	265,65	265,70
50,00	416,18	416,90
60,00	633,50	634,50

Los valores de Scatchard<sup>17</sup> se dedujeron de  
 $\log p = 7,98963 - 1499,361/T - 76225/T^2$

3.2.1.2.- Etanol

TABLA 3.2

Presiones de vapor del Etanol

t°C	p mm Hg	
	Este trabajo	Barker <sup>15</sup>
35,00	102,95	103,10
40,00	133,42	134,24
45,00	176,88	173,10
50,00	220,70	221,14
55,00	279,91	280,08
60,00	351,47	351,80
65,00	438,08	438,44
70,00	541,94	542,37
75,00	667,14	666,21

Los valores de Barker<sup>15</sup> se calcularon a partir de la ecuación

$$\log p = 8,11219 - \frac{1592,19}{t+226,062}$$

3.2.1.3.- n-Propanol

TABLA 3.3

Presiones de vapor del n-Propanol

t°C	p mm Hg	
	Este trabajo	Brown <sup>18</sup>
40,00	51,90	52,20
50,00	91,47	91,08
60,00	152,25	152,31
70,00	245,66	245,38
80,00	383,34	381,92

Los valores de Brown se obtuvieron a partir de

$$\log p = 7,83230 - \frac{1485,84}{t+203,00}$$

3.2.1.4.- n-Hexano

TABLA 3.4

Presiones de vapor del n-Hexano

t°C	p mm Hg	
	Este trabajo	Brown <sup>1</sup>
35,00	228,64	229,55
40,00	278,58	279,56
45,00	341,48	338,00
50,00	403,62	405,82
55,00	482,11	484,05
60,00	570,70	573,78



Asimismo, los valores de Brown<sup>1</sup>, se dedujeron de:

$$\log p = 6,84625 - \frac{1151,74}{t+221,777}$$

### 3.2.1.5.- n-Heptano

TABLA 3.5

Presiones de vapor del n-Heptano

t°C	p mm Hg	
	Este trabajo	Brown <sup>1</sup>
40,00	92,30	92,51
50,00	141,58	141,64
60,00	210,32	210,32
70,00	303,99	303,79
80,00	428,88	428,20

Analogamente, los valores de Brown<sup>1</sup> se dedujeron de

$$\log p = 6,88686 - \frac{1258,27}{t+215,701}$$

3.2.2.- Densidades e índices de refracción.- Las densidades se calcularon utilizando la fórmula {2.20}, deducida en el capítulo II, y según técnica también allí descrita, los índices de refracción se midieron en un refractómetro GALILEI - Tipo ABBE, a 25,00°C. En la Tabla 3.6 se expresan los valores encontrados comparados con la bibliografía.

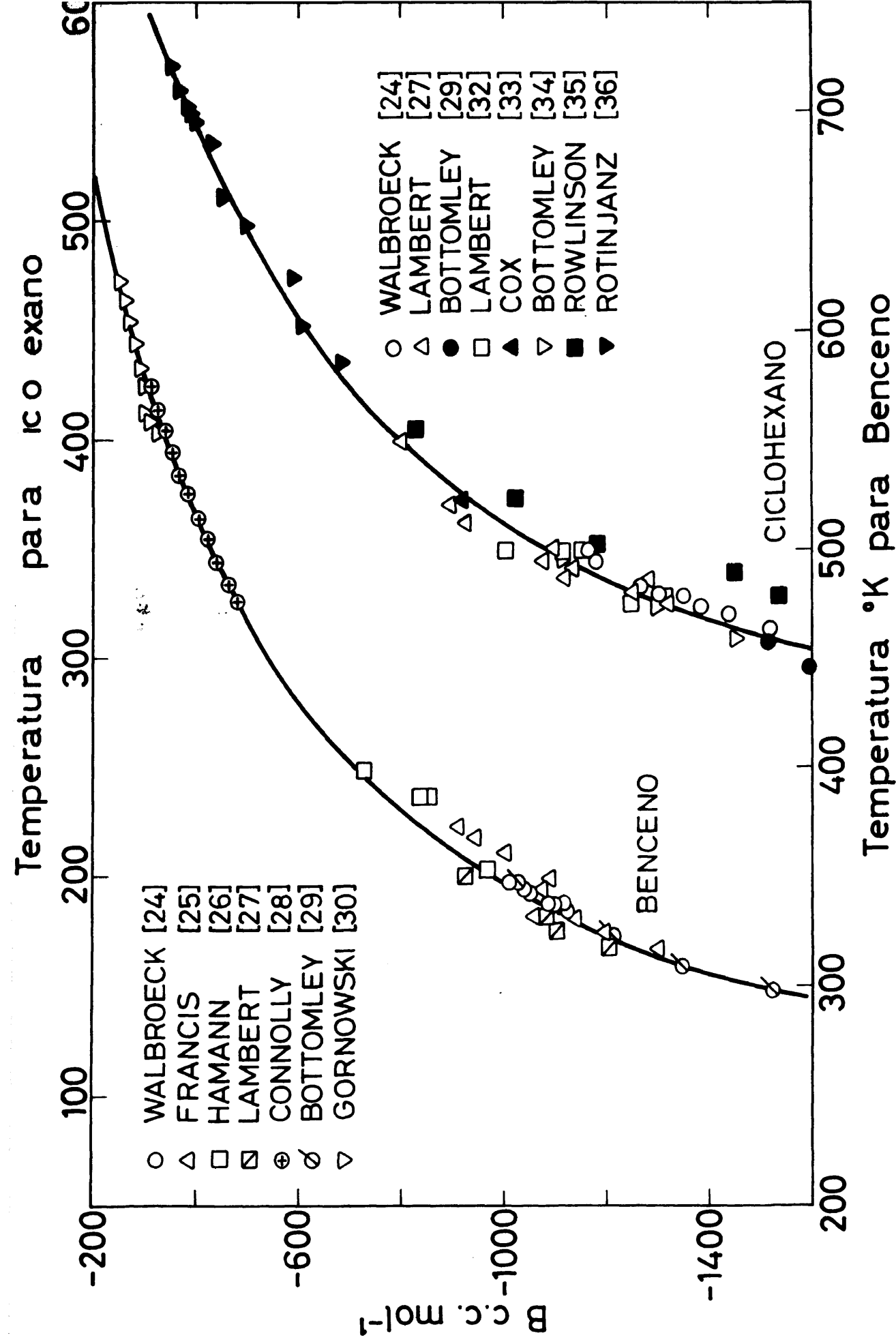
TABLA 3.6

Producto	$\rho_4^{25}$ gr/ml		$n_D^{25}$	
	Este trabajo	Bibliografía	Este trabajo	Bibliografía
Tetraclo- ruro de carbono	1,5843	1,58429 <sup>4</sup> 1,58414 <sup>5</sup>	1,4570	1,45739 <sup>7</sup>
Ciclohe- xano	0,7738	0,77383 <sup>5</sup> 0,77389 <sup>6</sup>	1,4234	1,4233 <sup>1</sup>
Benceno	0,8737	0,87366 <sup>7</sup> 0,87370 <sup>6</sup>	1,4979	1,49792 <sup>7</sup>
Metanol	0,7868	0,78683 <sup>19</sup> 0,78653 <sup>14</sup>	1,3264	1,32662 <sup>19</sup>
Etanol	0,7856	0,78511 <sup>19</sup> 0,78508 <sup>20</sup>	1,3592	1,35929 <sup>19</sup>
n-Propa- nol	0,7999	0,79958 <sup>18</sup> 0,80002 <sup>20</sup>	1,3831	1,38312 <sup>18</sup>
n-Hexano	0,6551	0,65480 <sup>1</sup>	1,3721	1,3722 <sup>1</sup>
n-Heptano	0,67955	0,67956 <sup>16</sup> 0,67958 <sup>22</sup>	1,3851	1,3851 <sup>16</sup>

3.2.3.- Segundo coeficiente del Virial, B.- Para su cálculo, en el caso del benceno, ciclohexano, n-hexano y n-heptano se ha seguido un método analítico. Los valores experimentales, Fig. 3.1 y 3.2 se ajustaron a una ecuación del tipo

$$B = \sum_{i=0} A_i / T^i \quad \{3.1\}$$

En el caso del benceno se tomaron en cuenta, en principio todos los valores experimentales. En un segundo ajuste se eliminaron todos aquellos puntos cuya desviación fuese superior a dos veces la desviación standard. Este proceso se siguió siete veces.



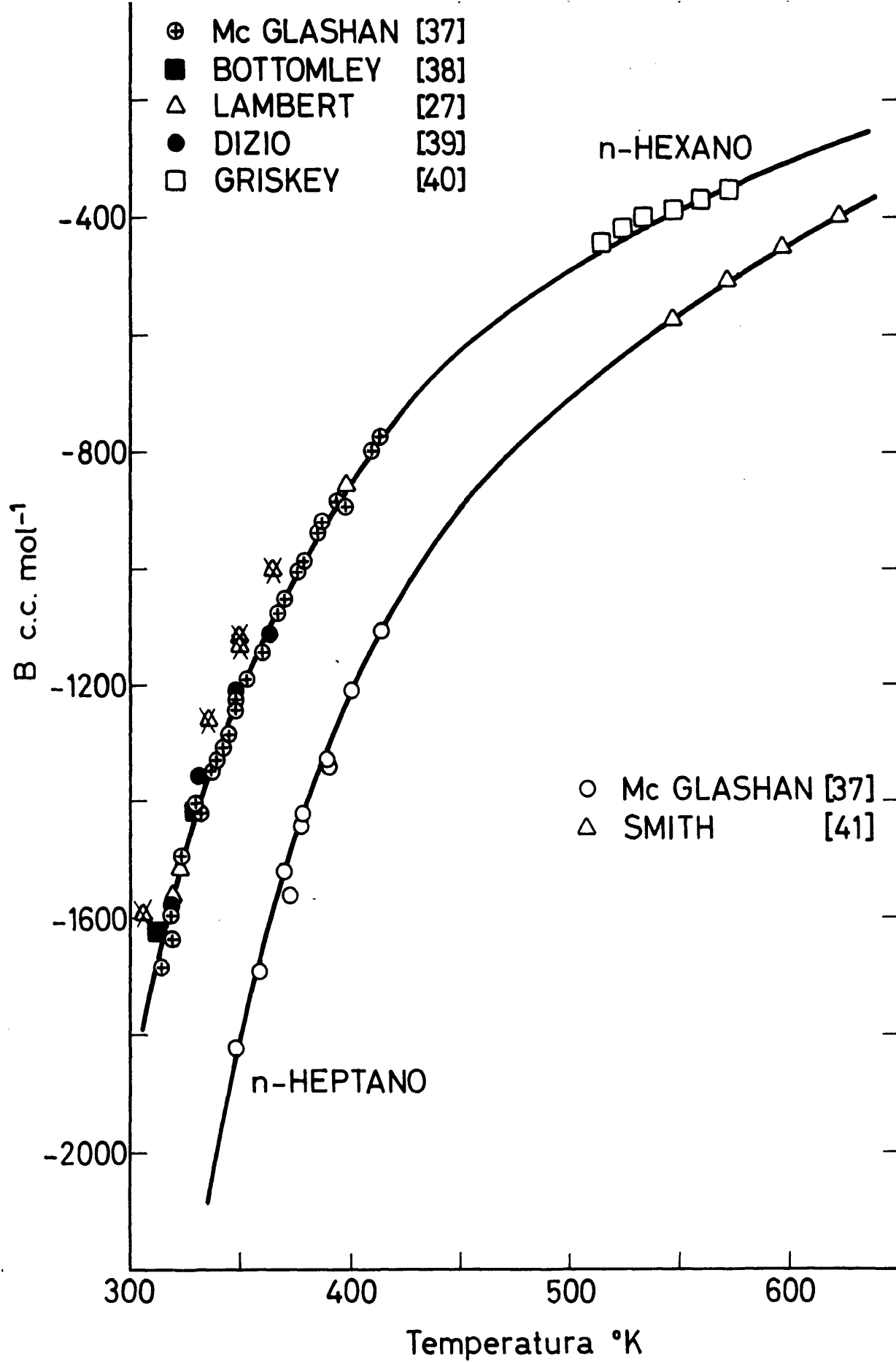


Fig. 3.2.

El procedimiento anterior no se pudo llevar a cabo con el ciclohexano debido a la dispersión de los valores. En su lugar se ha representado una curva con un desplazamiento de unos 50 c.c/mol del benceno.

Para el n-hexano y para el n-heptano se ha seguido un procedimiento similar al del benceno. En la figura 3.2 se indican, cruzados, los puntos que no han sido tenidos en cuenta. Tanto en esta figura como en la Fig. 3.1 la curva de trazo continuo representa el ajuste final a una curva del tipo {3.1}.

Los valores de los coeficientes  $A_i$  se recopilan en la Tabla 3.1.

Asimismo en esta Tabla se ajustan los valores para los alcoholes, tomados de TRIGUEROS<sup>23</sup>, y que han sido calculados de forma análoga. En la última columna de la Tabla se reúnen las desviaciones standard,  $\sigma$ .

TABLA 3.1

Coeficientes de la ecuación 3.1 para el segundo coeficiente del virial B

Sustancia	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
Benceno	+3,2055(01)	-4,4046(06)	+1,2521(08)	-4,5926(10)	6,17
Ciclohexano	+4,3512(02)	-5,8733(05)	+1,7597(08)	-5,5760(10)	-
Etanol	-5,5161(03)	+5,0063(06)	-1,2170(09)	+1,0916(06)	19,84
n-Propanol	-2,8240(03)	+3,0440(06)	-0,9048(09)	+1,7013(05)	16,46
n-Hexano	+8,5615(02)	-1,2368(06)	+5,2000(08)	-1,1913(11)	19,04
n-Heptano	+2,3887(03)	-3,5277(06)	+1,6272(09)	-3,1749(11)	6,33

Los números entre parentesis indican las potencias de diez por las que hay que multiplicar el número que las precede.

3.2.4.- Segundo coeficiente del virial de las mezclas,  $B_{12}$ .- Aún esta constante no corresponde a sustancia pura, sino a mezcla de ellas la incluimos en este capítulo por ser necesaria para el cálculo de la función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , a partir de la ecuación {5.28} y más concretamente, en el cálculo de  $\delta$  {5.10}, y por estar incluidas en esta sección todas las constantes necesarias para los mencionados cálculos.

Salvo en un solo caso, para el sistema benceno+ciclohexano, que ha sido calculada por Waelbroeck<sup>24</sup>, no hemos encontrado valores experimentales para esta constante, ni a la temperatura a que hemos medido nuestros sistemas ni a otras.

Para nuestros cálculos hemos aplicado la regla:

$$B_{12} = \left\{ \frac{B_{11}^{1/3} + B_{22}^{1/3}}{2} \right\}^3 \quad \{3.2\}$$

Los valores así deducidos se expresan en la Tabla

3.2.

Hemos de hacer notar, como demostraremos en el parrafo 5.3, que la influencia de los valores, no ya de  $B_{12}$ , sino incluso de  $B_{11}$  y  $B_{22}$ , en el valor final de  $G^E$  es poco menos que despreciable. Por ejemplo, un error del 20% en  $B_{11}$  o  $B_{22}$  puede introducir en  $G^E$  una incertidumbre de unas 0,5 cal/mol.

Por otro lado podemos decir, a la vista de los resultados obtenidos por Waelbroeck<sup>24</sup>, para el benceno+ciclohexano que la imprecisión experimental en la medida de  $B_{12}$  es superior a la desviación obtenida entre estos valores experimentales y los calculados por la fórmula {3.2}.

Como colofón a este capítulo hemos reunido en la Tabla 3.3, los valores de las constantes que nos faltaban para el cálculo de  $G^E$  por la fórmula {5.28}. Los valores de las densidades a 25°C son los medidos por nosotros. Los valores de las

densidades a las restantes temperaturas, indispensable para el cálculo de los volúmenes molares  $V$ , los hemos obtenido de TIMMERMANS<sup>21</sup>. Los coeficientes del virial, de las ecuaciones antes citadas.

TABLA 3.2

-  $B_{12}$ , según fórmula {3.2}, a las distintas temperaturas

Sistema	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	70°C
Benceno(1)+Ciclohexano(2)	-	-	-	-	-	-	-	1109 <sup>20</sup>
Etanol(1)+n-Hexano(2)	-	1920	-	1694	1602	1505	-	-
Etanol(1)+n-Heptano(2)	2599	-	2264	-	1996	-	1767	-
n-Propanol(1)+n-Hexano(2)	-	-	-	-	1820	-	-	-
n-Propanol(1)+n-Heptano(2)	-	-	-	-	-	-	1996	-

TABLA 3.3

	t	$\rho_4^*$	V	-B
BENCENO	25,00	0,8737	-	-
$M_r = 78,114$	70,00	-	95,00 <sup>6</sup>	1035 <sup>24</sup>
CICLOHEXANO	25,00	0,7738	-	-
$M_r = 84,162$	70,00	-	115,19 <sup>9</sup>	1180 <sup>24</sup>
METANOL	25,00	0,7868	-	-
$M_r = 32,04$	50,00	0,7650	41,880	1350
	60,00	0,7555	42,409	1140

TABLA 3.3 Continuación

	t	$\rho_4$	V	-B
ETANOL P.M.=46,070	25,00	0,7856	-	-
	30,00	0,7810	58,991	2275
	35,00	0,7766	59,323	2100
	40,00	0,7722	59,661	1950
	45,00	0,7677	60,010	1800
	50,00	0,7633	60,369	1680
	55,00	0,7587	60,722	1565
	60,00	0,7541	61,093	1455
n-PROPANOL P.M.=60,097	25,00	0,7999	-	-
	40,00	0,7875	76,314	2450
	50,00	0,7785	77,196	2150
	60,00	0,7700	78,048	1875
	75,00	0,7565	79,441	1550
n-HEXANO P.M.=86,178	25,00	0,6551	-	-
	35,00	0,6458	133,444	1750
	45,00	0,6365	135,393	1595
	50,00	0,6318	136,401	1525
	55,00	0,6269	137,467	1450
n-HEPTANO P.M.=100,205	25,00	0,6795	-	-
	30,00	0,6751	148,430	2950
	40,00	0,6665	150,345	2610
	50,00	0,6579	152,310	2350
	60,00	0,6491	154,375	2125
	75,00	0,6357	157,629	1660



#### 4.- VOLUMENES DE EXCESO $V^E$

Esta función termodinámica, que es igual al volumen de mezcla,  $V^M$ , ya que ésta función de mezcla para una solución ideal es cero, puede calcularse a partir de medidas de densidades a partir de la relación

$$V^E = V^M - \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad \{4.1\}$$

donde:

$V^E$  = volumen de exceso

$V^M$  = volumen de mezcla

$x_1$  = fracción molar del componente 1

$x_2$  = fracción molar del componente 2

$M_1$  = masa molecular del componente 1

$M_2$  = masa molecular del componente 2

$\rho$  = densidad de la mezcla a  $t^\circ\text{C}$

$\rho_1$  = densidad del componente 1, a  $t^\circ\text{C}$

$\rho_2$  = densidad del componente 2 a  $t^\circ\text{C}$

##### 4.1.- Técnica experimental

Como hemos indicado en el capítulo 2, parrafo 2.4.2, calibramos dos tipos de picnómetros.

El primer tipo, de una capacidad aproximada de 15 ml, lo utilizamos exclusivamente para determinar densidades. El segundo tipo tiene una doble misión, medida de densidades y preparación de mezclas de composición conocida. Su capacidad es de unos 25 ml.

En las Tablas 2.6 y 2.7 se indican las características de calibrado de cada uno de los picnómetros. Para los picnómetros del segundo tipo, que llamamos también matraces de mezcla, aparece una columna adicional, encabezada por el símbolo  $V_T$ . Se refiere al volumen total del matraz, hasta la base del tapón, dato necesario para una corrección, como luego veremos.

El cálculo de una fracción molar determinada  $x_1$  y el volumen de exceso  $V^E$ , correspondiente se efectúa de la siguiente forma:

Se introduce el componente 1, el menos volátil, en el picnómetro o matraz de mezclas, con una jeringuilla hipodérmica. Se deja destapado aproximadamente 1 hora para que se establezca el equilibrio líquido-vapor a la temperatura ambiente. Se pesa a esta temperatura, ya cerrado. Se introduce, con otra jeringuilla, sin que la aguja toque el líquido en ningún momento, el segundo componente. Una vez introducido se tapa el matraz y se pesa de nuevo. Sea

$M_0$  = Pesas que equilibran en la balanza al matraz vacío

$M_1$  = Pesas que equilibran al matraz con el componente 1

$M_2$  = Pesas que equilibran al matraz con ambos componentes

$\sigma$  = Densidad del aire a la temperatura ambiente

$\rho_p$  = Densidad de las pesas

$p_V^1$  = Peso del componente 1 en fase vapor

$P_L^M$  = Peso de ambos componentes en fase líquida

$P_V^M$  = Peso de ambos componentes en fase vapor

$V_T$  = Volumen total del matraz

Por la aplicación del principio de Arquímedes a ambas pesadas tenemos:

$$(M_1 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_D}\right) = P_L^1 + P_V^1 - V_T \cdot \sigma \quad \{4.2\}$$

$$(M_2 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_D}\right) = P_L^M + P_V^M - V_T \cdot \sigma \quad \{4.3\}$$

$P_V^1$  lo hemos calculado en todos los casos suponiendo que el gas se comporta como ideal a la temperatura de la pesada, es decir a la ambiente. El volumen ocupado por la fase vapor de este componente, se dedujo restando al volumen total  $V_T$ , el ocupado por el líquido y este volumen a partir de su peso no corregido, es decir  $(M_1 - M_0)$  y de la densidad del mismo a la temperatura ambiente.

El valor de  $P_V^M$  es insignificante, ya que el volumen ocupado por las fases vapor de ambos componentes es, en el peor de los casos, la zona capilar del matraz.

Si llamamos:

$$f = \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_D}\right) \quad \{4.4\}$$

De {4.2} y {4.3} podemos deducir el peso de ambos componentes:

$$P_L^1 = f(M_1 - M_0) + V_T \cdot \sigma - P_V^1 \quad \{4.5\}$$

$$P_L^2 = f(M_2 - M_0) - f(M_1 - M_0) + P_V^1 \quad \{4.6\}$$

Para calcular las fracciones molares  $x_1$  y  $x_2 = 1 - x_1$ , bastará ahora simplemente calcular el número de moles de cada componente dividiendo los pesos por los correspondientes pesos moleculares.

Las densidades, tanto para los componentes como para las mezclas se determinaron por la fórmula {2.20} previas pesadas

y medidas en el termostato a  $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ . Todas las medidas se efectuaron por duplicado

#### 4.2. Resultados experimentales

Las sustancias puras utilizadas son las citadas, con sus correspondientes constantes, en el capítulo 3.

Se determinaron los volúmenes de exceso  $V^E$ , a  $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ , de 6 sistemas binarios, formados por:

Benceno(1) + Ciclohexano(2)  
Metanol(1) + n-Hexano(2)  
Etanol(1) + n-Heptano(2)  
n-Propanol(1) + n-Hexano(2)  
n-Propanol(1) + n-Heptano(2)

Los valores obtenidos se ajustaron, a dos tipos de ecuaciones, por mínimos cuadrados

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad \{4.7\}$$

y

$$V^E = x_1 x_2 / \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad \{4.8\}$$

La primera la llamamos serie directa y la segunda serie indirecta o inversa.

Ambas series, si se representa  $V^E$  frente a  $x_1$  dibujan una parabola más o menos simétrica respecto a  $x = 0,5$ . Hoy día suele utilizarse<sup>48</sup> frecuentemente un ajuste del tipo {4.8}. En nuestro caso tal preferencia no está justificado ya que ambos ajustes son sensiblemente parecidos tal como puede verse en las figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 en las que se representan por el trazo continuo y los valores experimentales por círculos. Así mismo en las Tablas 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10 y

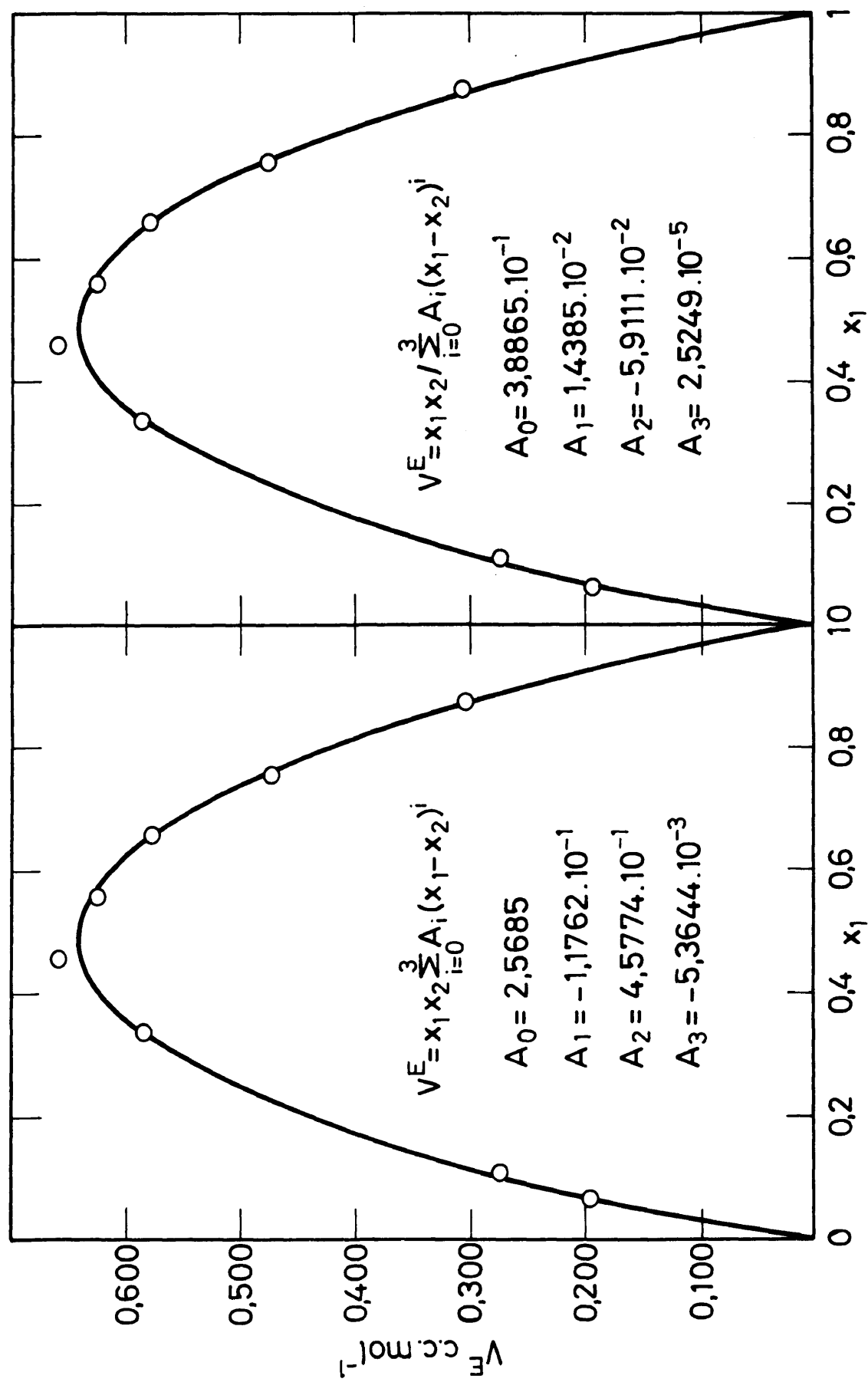


Fig. 4.1. Benceno (1) + Ciclohexano (2), 25 °C

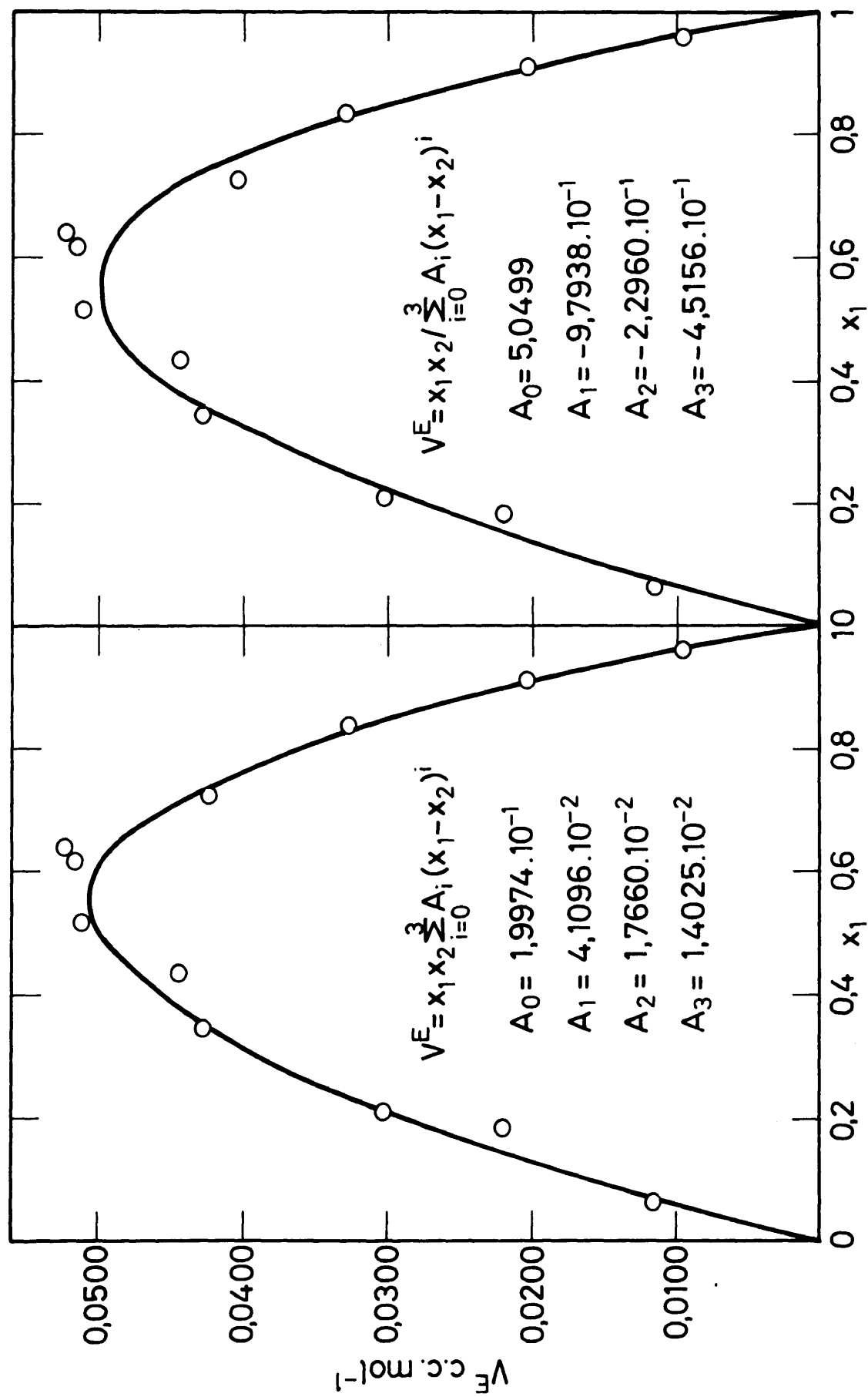


Fig. 4.2. Metanol (1)+n-Propanol (2), 25 °C

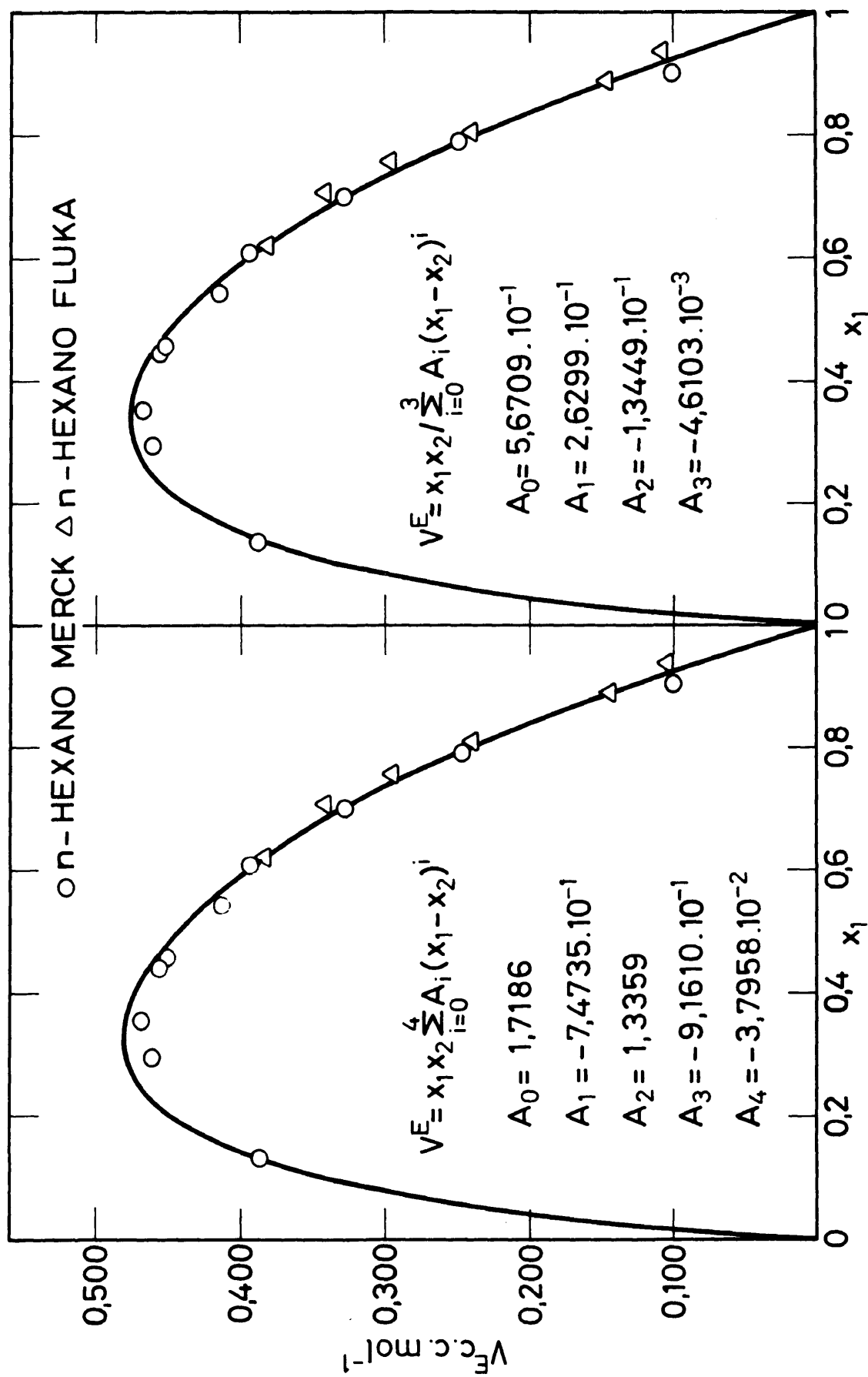


Fig. 4.3. Etanol (1) + n-Hexano (2). 25 °C

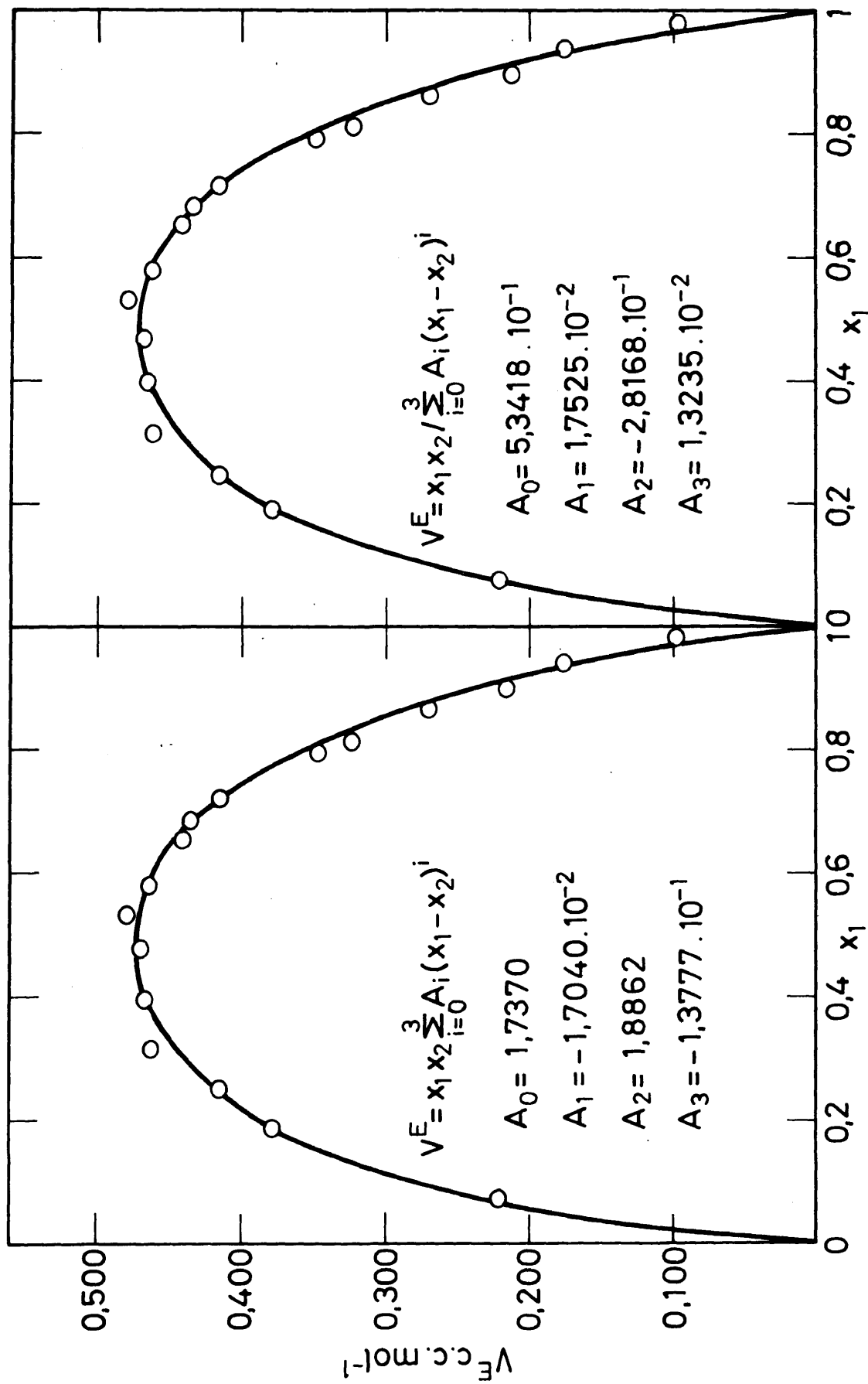


Fig. 4.4. Etanol (1) + n-Heptano (2). 25 °C



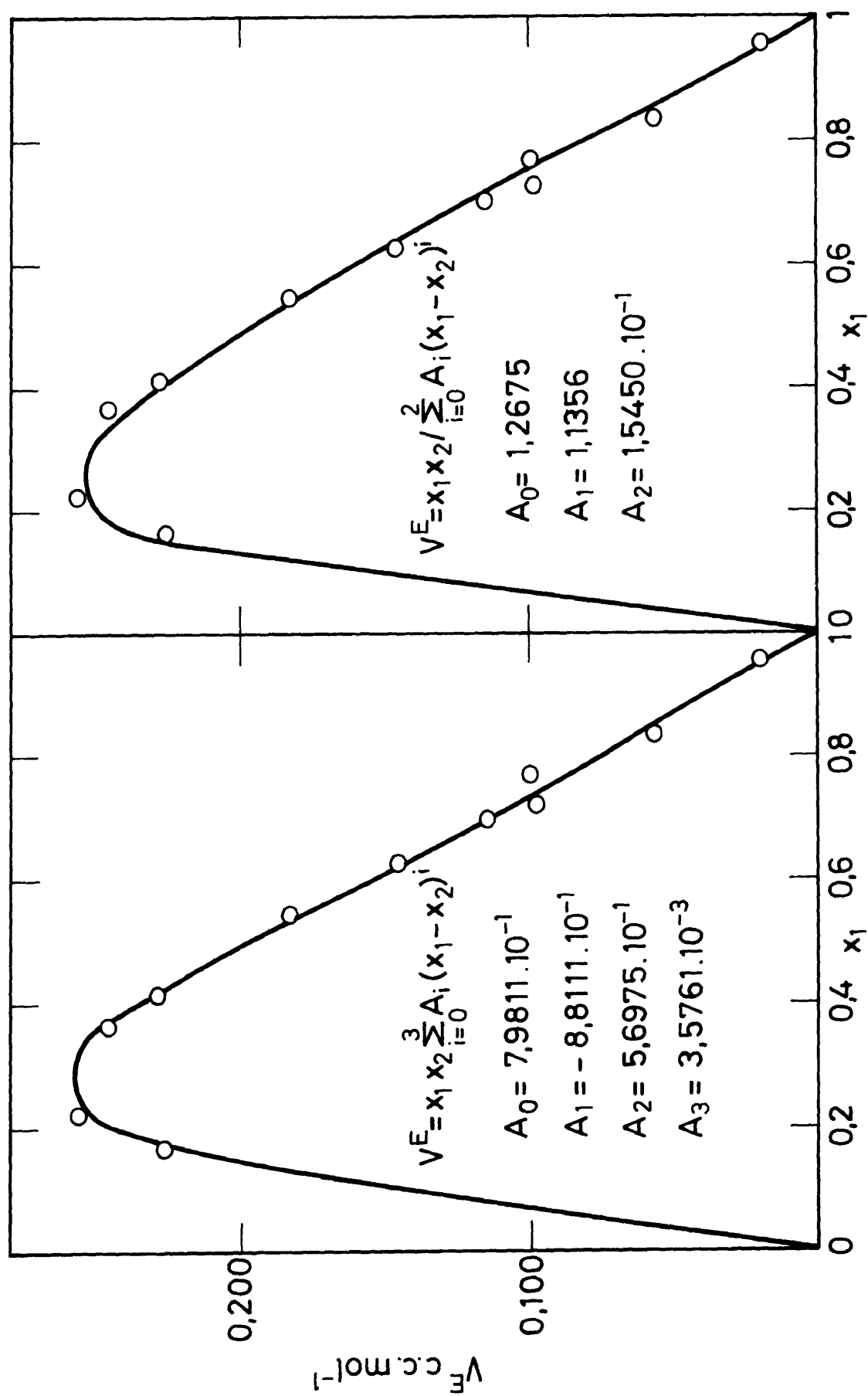


Fig. 4.5. n - Propanol(1) + n - Hexano (2), 25 °C

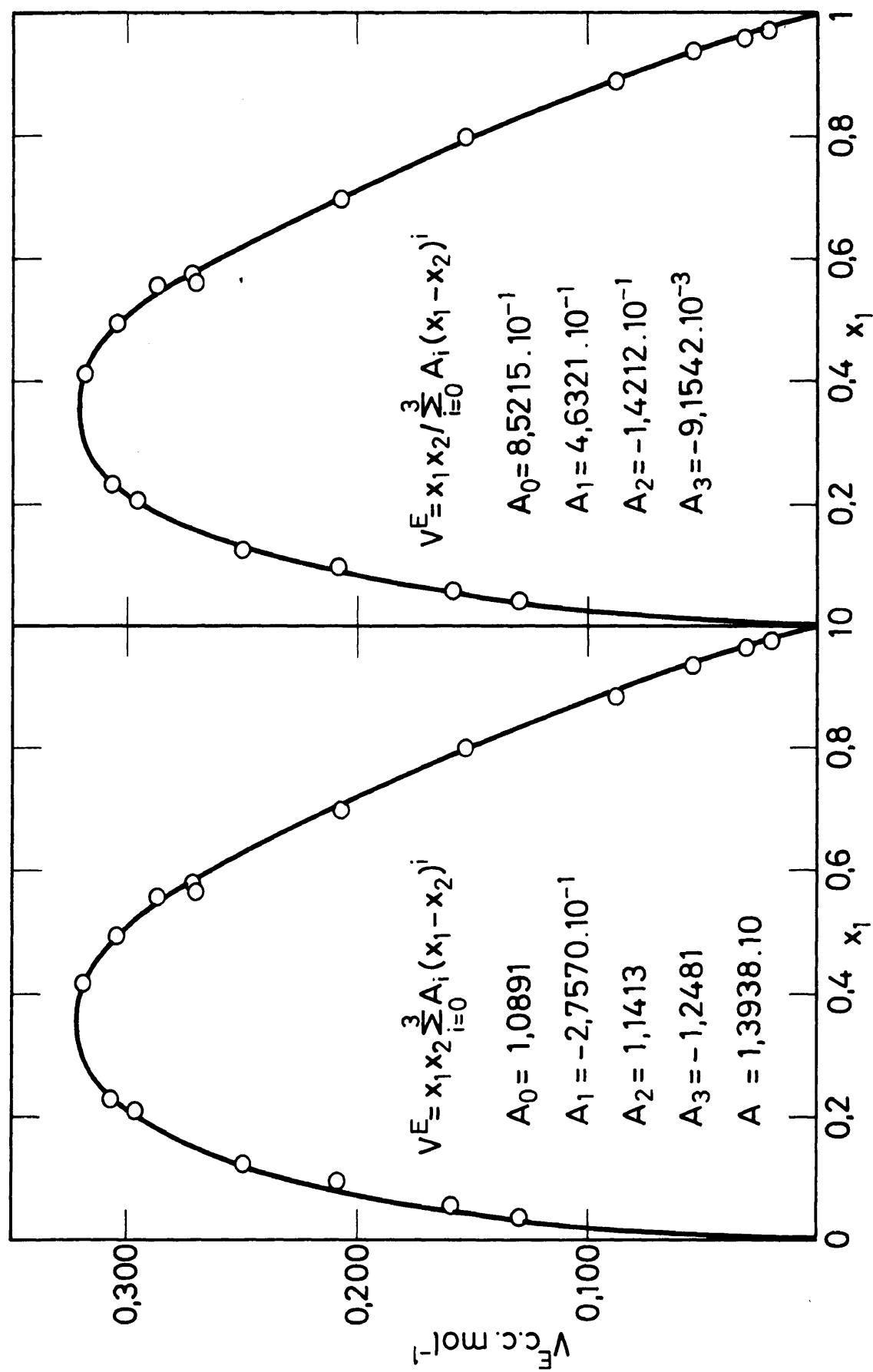


Fig. 4.6.  $n$ -Propanol(1)+ $n$ -Heptano(2).  $25^\circ\text{C}$

4.12 en las que se reúnen los valores de los coeficientes  $A_i$  para ambas series, así como las desviaciones standard  $\sigma$ . Puede compararse la equivalencia de ambos ajustes.

En las Tablas 4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9 y 4.11 se recopilan los resultados experimentales de todos los sistemas que hemos medido. Se expresan en ellas los valores de las fracciones molares  $x_1$ , las densidades  $\rho_4^{25}$  y los volúmenes de exceso  $V^E$  y las desviaciones  $\Delta V^E$  entre estos valores y los obtenidos a partir de ambos ajustes.

Hemos de hacer notar que en el caso del sistema Etanol(1)+n-Hexano(2) hemos utilizado n-Hexano de dos tipos con densidades diferentes, Tabla 4.5 y figura 4.3. En el cálculo de sus correspondientes  $V^E$  se ha utilizado la densidad de la sustancia pura correspondiente al n-Hexano según su procedencia. El resultado ha sido que los  $V^E$  son similares. No hay influencia del grado de pureza de la sustancia siempre que se utilice la densidad correspondiente. Esto también lo ha observado BATTINO<sup>42</sup>

Esta afirmación debe entenderse dentro de un grado de impureza pequeñísimo, claro está.

TABLA 4.1

Benceno(1)+Ciclohexano(2) 25°C

$x_1$	$\rho_4^{25}$	$v^E$	$\Delta V^E$ c.c.mol <sup>-1</sup>	
	gr,ml <sup>-1</sup>	c.c.mol <sup>-1</sup>	Serie directa	Serie indirecta
0,0000	0,7738	0,000	0,000	0,000
0,0671	0,7779	0,195	0,006	0,006
0,1095	0,7808	0,275	- 0,012	- 0,011
0,3369	0,7985	0,585	- 0,008	- 0,006
0,4513	0,8086	0,662	0,022	0,021
0,5578	0,8163	0,629	- 0,003	- 0,004
0,6579	0,8299	0,580	0,000	- 0,001
0,7574	0,8414	0,475	- 0,008	- 0,008
0,8733	0,8558	0,305	0,002	0,003
1,0000	0,8737	0,000	0,000	0,000

TABLA 4.2

Coeficientes de las ecuaciones {4.7} y {4.8}

Benceno(1)+Ciclohexano(2) 25°C

Coeficientes	Serie directa	Serie indirecta
$A_0$	2,5685	$3,8865 \cdot 10^{-1}$
$A_1$	$-1,1762 \cdot 10^{-1}$	$1,4385 \cdot 10^{-2}$
$A_2$	$4,5774 \cdot 10^{-1}$	$-5,9111 \cdot 10^{-2}$
$A_3$	$-5,3644 \cdot 10^{-3}$	$2,5249 \cdot 10^{-5}$
$\sigma$	0,010	0,010

TABLA 4.3

Metanol(1)+n-Propanol(2) 25°C

$x_1$	$\rho_4^{25}$	$V^E$	$\Delta V^E$ c.c.mol <sup>-1</sup>	
	gr.ml <sup>-1</sup>	c.c.mol <sup>-1</sup>	Serie directa	Serie indirecta
0,0000	0,7999	0,0000	0,0000	0,0000
0,0647	0,7993	0,0115	0,0013	0,0015
0,1869	0,7982	0,0221	0,0049	0,0046
0,2100	0,7979	0,0305	0,0008	0,0010
0,3457	0,7965	0,0430	0,0004	0,0007
0,4345	0,7955	0,0443	0,0035	0,0032
0,5158	0,7945	0,0511	0,0009	0,0013
0,6126	0,7931	0,0517	0,0018	0,0024
0,6377	0,7928	0,0529	0,0037	0,0043
0,7198	0,7916	0,0426	0,0023	0,0019
0,8370	0,7897	0,0331	0,0004	0,0002
0,9102	0,7885	0,0205	0,0002	0,0008
0,9596	0,7876	0,0096	0,0006	0,0011
1,0000	0,7868	0,0000	0,0000	0,0000

TABLA 4.4

Metanol(1)+n-propanol(2) 25°C

Coefficientes de las ecuaciones {4.7} y {4.8}

Coefficientes	Serie directa	Serie inversa
$A_0$	$1,9974 \cdot 10^{-1}$	5,0499
$A_1$	$4,1096 \cdot 10^{-2}$	$-9,7938 \cdot 10^{-1}$
$A_2$	$1,7660 \cdot 10^{-2}$	$-2,2960 \cdot 10^{-1}$
$A_3$	$1,4025 \cdot 10^{-2}$	$-4,5156 \cdot 10^{-1}$
$\sigma$	0,0023	0,0023

TABLA 4.5  
Etanol(1)+n-Hexano(2) 25°C

$x_1$	$\rho_4^{25}$	$V^E$	$\Delta V^E$ c.c.mol <sup>-1</sup>	
	gr.ml <sup>-1</sup>	c.c.mol <sup>-1</sup>	Serie directa	Serie indirecta
0,0000 *	0,6551	0,000	0,000	0,000
0,0000	0,6579	0,000	0,000	0,000
0,1355	0,6641	0,388	-0,001	0,005
0,2960	0,6753	0,462	-0,018	-0,014
0,3506	0,6798	0,468	-0,007	-0,010
0,4380	0,6878	0,455	0,004	-0,007
0,4515	0,6891	0,452	0,005	-0,006
0,5484	0,6999	0,414	0,003	-0,005
0,6015	0,7062	0,394	0,007	0,004
0,6126 *	0,7061	0,372	-0,009	-0,011
0,6925	0,7204	0,328	-0,003	0,005
0,7058 *	0,7195	0,342	0,015	0,024
0,7586 *	0,7285	0,297	0,011	0,022
0,7838	0,7348	0,248	-0,015	-0,004
0,8058 *	0,7374	0,242	0,000	0,011
0,8921 *	0,7561	0,148	0,004	0,008
0,8971	0,7587	0,099	-0,039	-0,035
0,9339 *	0,7665	0,110	0,020	0,021
1,0000	0,7857	0,000	0,000	0,000

\* n-Hexano FLUKA. Restantes con n-Hexano MERCK

TABLA 4.6  
Etanol(1)+n-Hexano(2) 25°C

Coeficientes de las ecuaciones {4.7} y {4.8}

Coeficientes	Serie directa	Serie inversa
$A_0$	1,7186	$5,6709 \cdot 10^{-1}$
$A_1$	$-7,4735 \cdot 10^{-1}$	$2,6299 \cdot 10^{-1}$
$A_2$	1,3359	$-1,3449 \cdot 10^{-1}$
$A_3$	$-9,1610 \cdot 10^{-1}$	$-4,6103 \cdot 10^{-3}$
$A_4$	$-3,7959 \cdot 10^{-2}$	-
$\sigma$	0,014	0,015

TABLA 4.7

Etanol(1)+n-Heptano(2) 25°C

$x_1$	$\rho_4^{25}$	$V^E$	$\Delta V^E$ c.c.mol <sup>-1</sup>	
	gr.ml <sup>-1</sup>	c.c.mol <sup>-1</sup>	Serie directa	Serie indirecta
0,0000	0,6795	0,000	0,000	0,000
0,0760	0,6818	0,225	0,003	-0,002
0,1907	0,6866	0,381	-0,002	0,007
0,2494	0,6896	0,417	0,001	0,004
0,3118	0,6931	0,465	0,035	0,024
0,3940	0,6982	0,467	0,032	0,006
0,4736	0,7044	0,472	0,038	0,004
0,5377	0,7097	0,480	0,045	0,014
0,5800	0,7137	0,463	0,027	0,003
0,6519	0,7213	0,442	0,008	0,000
0,6837	0,7250	0,436	0,005	0,006
0,7196	0,7295	0,416	-0,007	0,003
0,7936	0,7404	0,348	-0,040	-0,016
0,8135	0,7437	0,324	-0,048	-0,023
0,8614	0,7522	0,270	-0,050	-0,025
0,8929	0,7587	0,214	-0,058	-0,037
0,9426	0,7701	0,176	0,006	0,016
0,9762	0,7789	0,099	0,021	0,023
1,0000	0,7856	0,000	0,000	0,000

TABLA 4.8

Etanol(1)+n-Heptano(2). 25°C

Coefficientes de las ecuaciones {4.7} y {4.8}

Coefficientes	Serie directa	Serie indirecta
$A_0$	1,7370	$5,3418 \cdot 10^{-1}$
$A_1$	$1,7040 \cdot 10^{-2}$	$1,7525 \cdot 10^{-2}$
$A_2$	1,8862	$-2,8168 \cdot 10^{-1}$
$A_3$	$-1,3777 \cdot 10^{-1}$	$1,3235 \cdot 10^{-2}$
$\sigma$	0,032	0,016

TABLA 4.9

n-Propanol(1)+n-Hexano(2). 25°C

$x_1$	$\rho_4^{25}$	$V^E$	$\Delta V^E$ c.c.mol <sup>-1</sup>	
	gr.ml <sup>-1</sup>	c.c.mol <sup>-1</sup>	Serie directa	Serie indirecta
0,0000	0,6551	0,000	0,000	0,000
0,1688	0,6690	0,227	-0,002	-0,014
0,2182	0,6737	0,256	0,004	0,004
0,3693	0,6900	0,245	-0,003	0,008
0,4193	0,6961	0,228	-0,004	0,004
0,5474	0,7132	0,183	0,005	0,003
0,6290	0,7255	0,146	0,004	-0,002
0,6937	0,7362	0,115	0,000	-0,008
0,7193	0,7407	0,098	0,007	-0,014
0,7689	0,7495	0,100	0,013	0,007
0,8336	0,7623	0,057	0,007	-0,009
0,9563	0,7895	0,020	-0,000	0,003
1,0000	0,7999	0,000	0,000	0,000

TABLA 4.10

n-Propanol(1)+n-Hexano(2).25°C

Coefficientes de las ecuaciones {4.7} y {4.8}

Coefficientes	Serie directa	Serie indirecta
$A_0$	$7,9811 \cdot 10^{-1}$	1,2675
$A_1$	$-8,8111 \cdot 10^{-1}$	1,1356
$A_2$	$5,6975 \cdot 10^{-1}$	1,5450
$A_3$	$3,5761 \cdot 10^{-3}$	----
$\sigma$	0,006	0,008



TABLA 4.11

n-Propanol(1)+n-Heptano(2). 25°C

$x_1$	$\rho_4^{25}$	$v^E$	$\Delta V^E$ c.c.mol <sup>-1</sup>	
	gr.ml <sup>-1</sup>	c.c.mol <sup>-1</sup>	Serie directa	Serie indirecta
0,0000	0,6795	0,000	0,000	0,000
0,0371	0,6812	0,129	0,007	0,013
0,0525	0,6821	0,159	-0,002	0,008
0,0925	0,6845	0,210	-0,026	-0,008
0,1277	0,6867	0,251	-0,026	-0,007
0,2083	0,6922	0,297	-0,017	-0,011
0,2246	0,6934	0,309	-0,006	-0,004
0,4169	0,7098	0,318	0,033	0,003
0,4924	0,7174	0,304	0,031	0,008
0,5572	0,7246	0,287	0,023	0,014
0,5643	0,7256	0,268	0,005	-0,002
0,5668	0,7259	0,271	0,008	0,002
0,6982	0,7431	0,207	-0,021	-0,001
0,7980	0,7587	0,153	-0,022	0,003
0,8874	0,7752	0,075	-0,028	-0,014
0,9378	0,7856	0,053	-0,003	0,002
0,9614	0,7908	0,038	0,004	0,006
0,9731	0,7935	0,021	-0,003	-0,002
1,0000	0,7999	0,000	0,000	0,000

TABLA 4.12

n-Propanol(1)+n-Heptano(2). 25°C

Coefficientes de las ecuaciones {4.7} y {4.8}

Coefficientes	Serie directa	Serie indirecta
$A_0$	1,0891	$8,5215 \cdot 10^{-1}$
$A_1$	$-2,7570 \cdot 10^{-1}$	$4,6321 \cdot 10^{-1}$
$A_2$	1,1413	$-1,4212 \cdot 10^{-1}$
$A_3$	-1,2481	$-9,1542 \cdot 10^{-3}$
$A_4$	$1,3938 \cdot 10^{-1}$	----
$\sigma$	0,019	0,008

## 5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 5.1.- Relación entre medidas de presión de vapor y energía libre de Gibbs de exceso, $G^E$

Si consideramos una mezcla de dos gases, se puede demostrar, por consideraciones termodinámicas<sup>43</sup> que, el potencial químico de cada uno de los componentes en la mezcla, tiene, en función de  $V$  y  $T$ , la forma

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln \frac{n_1 RT}{V_D^+} + \frac{2RT}{V} (B_{11}n_1 + B_{12}n_1) \quad \{5.1\}$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln \frac{n_2 RT}{V_D^+} + \frac{2RT}{V} (B_{22}n_2 + B_{12}n_2) \quad \{5.2\}$$

suponiendo que la mezcla gaseosa siga una ecuación de estado de la forma

$$\frac{pV}{(n_1 + n_2)RT} = 1 + \frac{B^M(n_1 + n_2)}{V} + \dots \quad \{5.3\}$$

donde  $B^M$ , el segundo coeficiente del virial de la mezcla, viene dado por

$$B^M = \sum_i \sum_j B_{ij} y_i y_j \quad \{5.4\}$$

ó

$$B^M = B_{11}y_1^2 + 2B_{12}y_1y_2 + B_{22}y_2^2 \quad \{5.5\}$$

donde  $y_1$  e  $y_2$  son las fracciones molares de los constituyentes 1 y 2 en la fase gaseosa,  $B_{11}$  y  $B_{22}$  son los segundos coeficientes del virial de las sustancias puras,  $B_{12}$  el segundo coeficiente del virial mutuo, es decir, el debido a la interacción

de una molécula 1 con una 2;  $p^+$  es la presión de referencia o patrón, y suele tomarse como la unidad;  $\mu^+$  es el potencial químico de la sustancia pura a esta presión.

La ecuación de estado en forma virial {5.3} puede expresarse también

$$\frac{pV}{(n_1 + n_2)RT} = 1 + B^M p + \dots \quad \{5.6\}$$

siendo

$$B^M = B^M RT \quad \{5.7\}$$

Expresados los potenciales químicos de la mezcla gaseosa en función de  $p$  y  $T$ , se obtiene:

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln \frac{p_1}{p^+} + p(B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad \{5.8\}$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln \frac{p_2}{p^+} + p(B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad \{5.9\}$$

donde los símbolos tienen el significado dado anteriormente y

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad \{5.10\}$$

$p$  es la presión total y  $p_1$  y  $p_2$  las presiones parciales definidas por

$$p_1 = p y_1 \quad \text{y} \quad p_2 = p y_2 \quad \{5.11\}$$

son funciones de una presión patrón y de la temperatura.

Si las presiones de vapor de los componentes puros son  $p_1^0$  y  $p_2^0$  se obtiene de {5.8} y {5.9}

$$\mu_1^0(p_1^0) = \mu_1^+ + RT \ln \frac{p_1^0}{p^+} + p_1^0 B_{11} \quad \{5.12\}$$

$$\mu_2^0(p_2^0) = \mu_2^+ + RT \ln \frac{p_2^0}{p^+} + p_2^0 B_{22} \quad \{5.13\}$$

y restando {5.12} de {5.8} y {5.13} de {5.9}

$$\mu_1(p) - \mu_1^O(p_1^O) = RT \ln \frac{p_1}{p_1^O} + (p - p_1^O) B_{11} + y_2^2 \delta_{12} \quad \{5.14\}$$

$$\mu_2(p) - \mu_2^O(p_2^O) = RT \ln \frac{p_2}{p_2^O} + (p - p_2^O) B_{22} + y_1^2 \delta_{12} \quad \{5.15\}$$

donde hemos escrito  $\mu(p) - \mu(p^O)$  para resaltar la dependencia entre  $\mu$  y la presión.

Obtenidos ya los potenciales químicos en la fase gaseosa, pasemos a calcular cuales serán en la fase líquida, siendo deseable que todos los potenciales químicos estén relacionados con la misma presión de referencia  $p_O$ .

A temperatura constante, se tiene que

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_1} = \frac{\partial V_1}{\partial n_1} = V_1 \quad \{5.16\}$$

donde  $V_1$  es el volumen molar parcial. De {5.16} se tiene para el componente 1 en la mezcla

$$\int_{p_O}^p d\mu_1 = \int_{p_O}^p V_1 dp \quad \{5.17\}$$

$$\mu_1(p) - \mu_1(p_O) = \int_{p_O}^p V_1 dp \approx V_1(p - p_O) \quad \{5.18\}$$

y para el componente 1 puro

$$\int_{p_O}^{p_1^O} d\mu_1^O = \int_{p_O}^{p_1^O} V_1^O dp \quad \{5.19\}$$

$$\mu_1^O(p_1^O) - \mu_1^O(p_O) = \int_{p_O}^{p_1^O} V_1^O dp \approx V_1^O(p_1^O - p_O) \quad \{5.20\}$$

con expresiones análogas para el componente 2. En la integración con respecto a la presión se supone que el volumen es independiente de la presión en el intervalo de integración. Esto es cierto siempre que la presión de referencia  $p^+$  no exceda a la presión medida en varias atmósferas. Para la mayoría de las mezclas líquidas se puede suponer que el volumen molar parcial de cada componente es el mismo que el del componente puro o que el volumen de mezcla es cero. Según esto {5.18} toma la forma

$$\mu_1(p) - \mu_1(p_0) = V_1(p - p_0) \quad \{5.21\}$$

Definimos ahora el potencial químico de mezcla por

$$\mu_1^M = \mu_1(p_0) - \mu_1^O(p_0) \quad \{5.22\}$$

y sustituyendo  $\mu_1(p_0)$  y  $\mu_1^O(p_0)$  por sus valores dados por {5.21} y {5.20} se obtiene

$$\mu_1^M = \mu_1(p) - \mu_1^O - V_1^O(p - p_1^O) \quad \{5.23\}$$

expresión para el potencial químico de la mezcla en la fase líquida.

La condición de equilibrio exige:

$$\mu_1^L = \mu_1^V \quad \{5.24\}$$

$$\mu_2^L = \mu_2^V$$

Por tanto podemos sustituir en {5.23}  $\mu_1(p) - \mu_1^O(p_1^O)$  por su valor en la fase gaseosa dado por {5.14}, con lo que se obtiene

$$\mu_1^M = RT \ln \frac{p_1}{p_1^O} + (B_{11} - V_1^O)(p - p_1^O) + p y_2^2 a_{12} \quad \{5.25\}$$

y como

$$\mu_1^E = \mu_1^M - \mu_1^{M,id} \quad \{5.26\}$$

y

$$\mu_1^{M,id} = RT \ln x_1$$

se obtiene finalmente

$$\mu_1^E = RT \ln \frac{py_1}{x_1 p_1^O} + (B_{11} - V_1^O)(p - p_1^O) + py_2^2 \theta_{12} \quad \{5.27\}$$

Analogamente

$$\mu_2^E = RT \ln \frac{py_2}{x_2 p_2^O} + (B_{22} - V_2^O)(p - p_2^O) + py_1^2 \theta_{12} \quad \{5.28\}$$

y la energía de Gibbs de exceso:

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad \{5.29\}$$

## 5.2.- Resultados experimentales.

5.2.1.- Benceno(1)+ciclohexano(2) a 70°C.- Se midió este sistema, que ya había sido medido por Scatchard<sup>12</sup> con gran precisión, para comprobar el correcto funcionamiento de nuestra técnica experimental.

En la Tabla 5.1 reseñamos los valores obtenidos para las fracciones molares de líquido y vapor,  $x$  e  $y$  y las presiones,  $p$ . En la Tabla 5.2 se indican los potenciales químicos y la función de Gibbs de exceso de las mezclas calculadas a partir de los valores anteriores. En la figura 5.1 se representa el diagrama presión-composición, así como las presiones parciales del sistema. En la Figura 5.2, una escala que nos permite ver con mayor sensibilidad la posible desviación entre nuestros valores

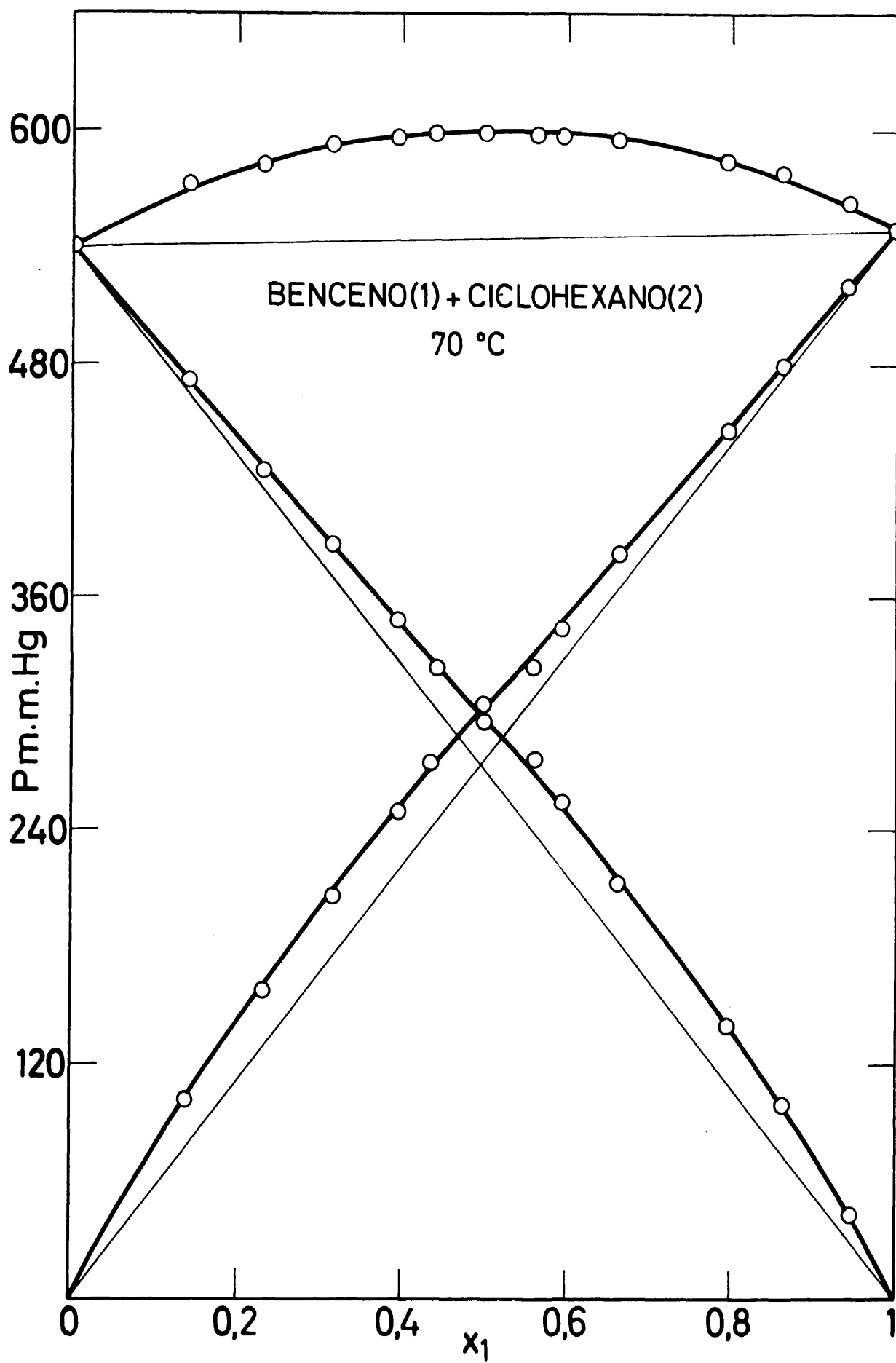


Fig. 5.1.

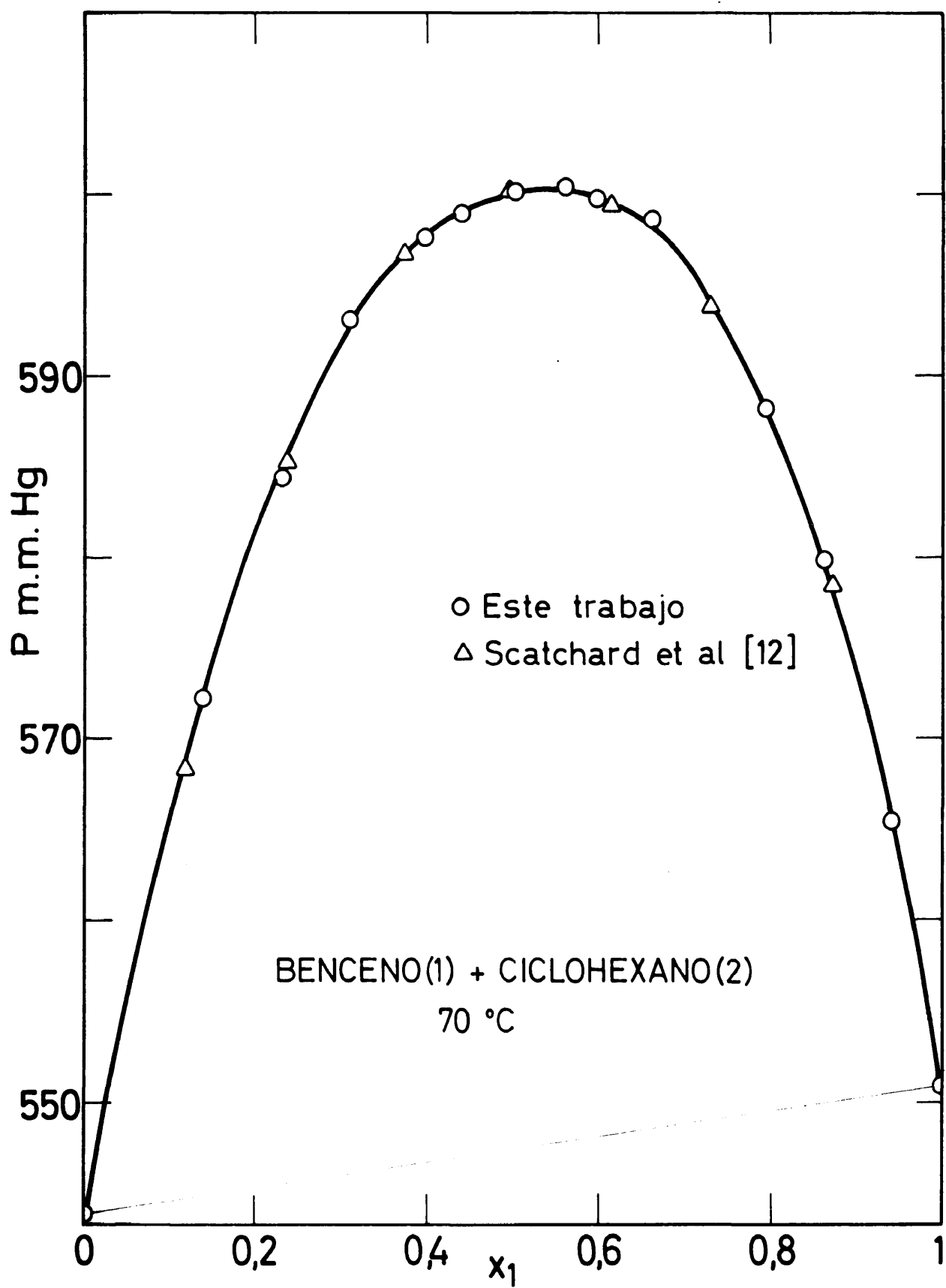


Fig. 5.2.



y los de Scatchard, se representan ambos grupos de valores de presión frente a composición. La concordancia es buena. En la figura 5.3 se representa la función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , frente a la composición, también en valores de Scatchard y nuestros. El trazo continuo corresponde al ajuste de nuestros valores a la ecuación {6.5} cuyos coeficientes figuran en la Tabla 6.2. Como podemos observar la concordancia también es buena.

TABLA 5.1

Benceno(1)+Ciclohexano(2), 70°C

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
		mm Hg		
0,0000	0,0000	544,10	0,00	544,10
0,1398	0,1770	571,95	101,23	470,72
0,2309	0,2707	584,78	158,30	426,48
0,3150	0,3476	593,39	206,26	387,13
0,3936	0,4165	597,95	249,04	348,91
0,4411	0,4591	598,98	274,99	323,99
0,5004	0,5076	600,11	304,61	295,50
0,5485	0,5376	600,52	322,83	277,69
0,5963	0,5760	599,68	345,41	254,27
0,6650	0,6452	598,34	386,04	212,30
0,7949	0,7609	587,22	446,81	140,41
0,8614	0,8287	579,99	480,63	99,36
0,9432	0,9231	565,42	521,93	43,49
1,0000	1,0000	551,14	551,14	0,00

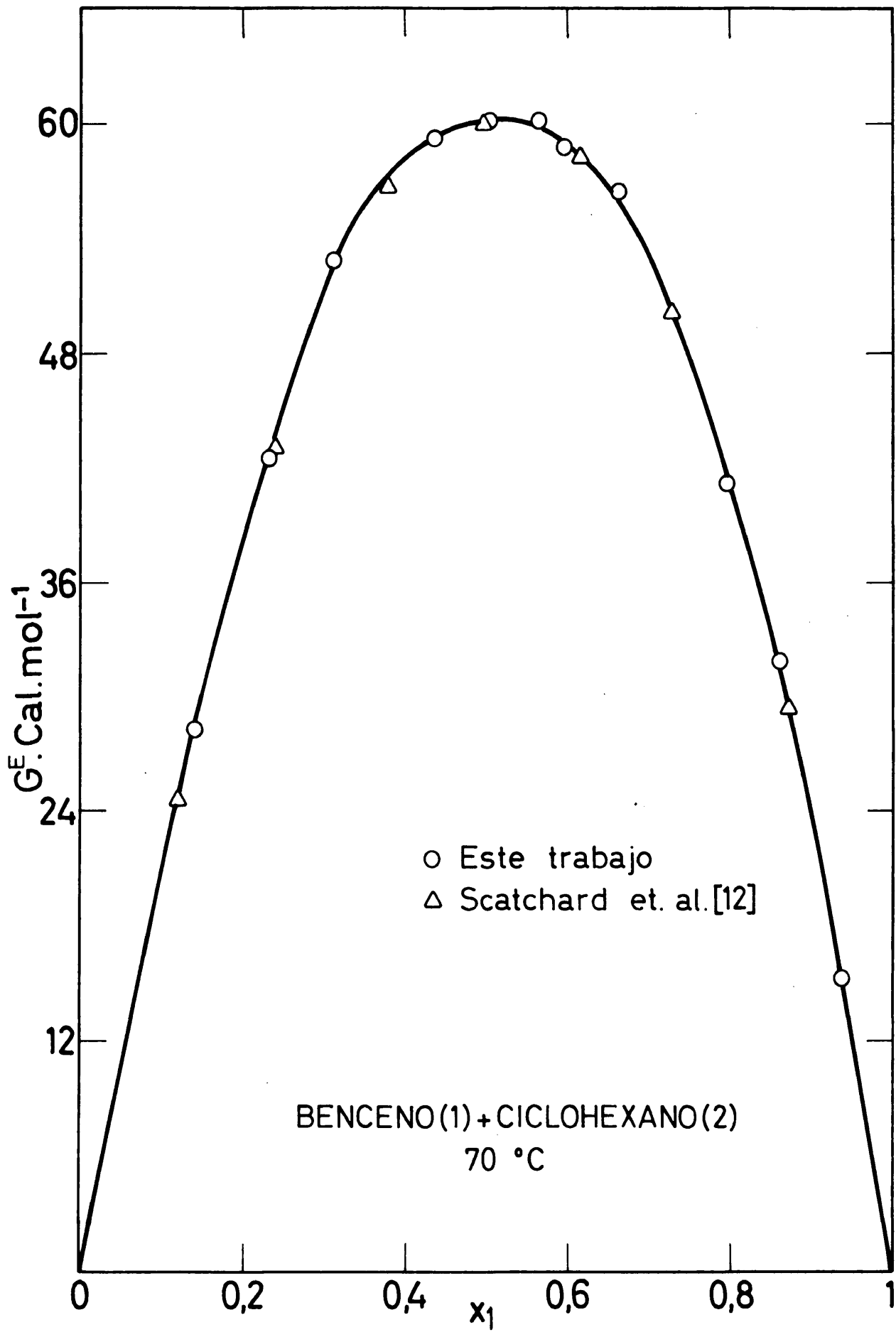


Fig. 5.3.

TABLA 5.2

Benceno(1)+Ciclohexano(2), 70°C

$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
	Cal/mol			
0,1398	185,38	2,74	182,64	28,28
0,2309	147,61	11,25	136,36	42,74
0,3150	115,98	23,84	92,14	52,87
0,3936	92,45	35,87	56,58	58,14
0,4411	82,30	40,93	41,37	59,18
0,5004	66,01	54,59	11,42	60,31
0,5485	43,04	81,20	-38,17	60,27
0,5963	32,18	97,47	-65,29	58,54
0,6650	33,72	101,70	-67,98	56,49
0,7949	12,13	154,80	-142,67	41,39
0,8614	7,36	186,49	-179,13	32,19
0,9432	2,24	231,89	-229,65	15,28

Se puede concluir que la técnica es correcta, y suministra, como puede verse en el capítulo 6 valores termodinamicamente consistentes.

5.2.2.- Etanol(1)+n-Hexano(2). - En la Tabla 5.3 se incluyen nuestros valores experimentales de composición y presión a 50°C y en la Tabla 5.4 los de los potenciales químicos y función de Gibbs de exceso deducidos a partir de los valores anteriores.

En la Tabla 5.5 se resumen los potenciales y función de Gibbs  $G^E$ , a 35°, 45° y 55°C calculados de datos de Kudriatseva y Sasarev<sup>44</sup>.

En la figura 5.4 se representa el diagrama presión-composición para nuestros valores y en la figura 5.5 la función

$G^E$  para nuestros valores y los de Kudriatseva.

5.2.3.- Etanol(1)+n-Heptano(2).- En la Tabla 5.6 se expresan nuestros resultados de presión-composición obtenidos a 40 y 60°C y en la Tabla 5.7 los potenciales calculados a partir de estos valores, así como las funciones de exceso  $G^E$ .

En la Tabla 5.8 se reseñan los potenciales y las funciones de exceso  $G^E$  a 30 y 50°C calculados a partir de valores de Smyth<sup>45</sup>.

TABLA 5.3

Etanol(1)+n-Hexano(2)  
50°C

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
		mm Hg		
0,0000	0,0000	403,62	0,00	403,62
0,0107	0,0715	432,01	30,88	401,13
0,0153	0,0999	444,10	44,36	399,74
0,0287	0,1578	470,12	74,18	395,94
0,0604	0,2427	512,11	124,28	387,83
0,0851	0,2755	528,59	145,62	382,97
0,1227	0,3040	544,74	165,60	379,14
0,1675	0,3189	551,79	175,96	375,83
0,3563	0,3304	554,70	183,27	371,43
0,5089	0,3403	550,99	187,50	363,49
0,5526	0,3449	548,92	189,34	359,60
0,6108	0,3549	545,06	193,44	351,62
0,7008	0,3669	533,71	195,81	337,90
0,7252	0,3738	529,76	198,02	331,74
0,7898	0,3891	514,06	200,02	314,04
0,8053	0,3961	509,84	201,94	307,90
0,9052	0,4741	440,30	208,74	231,56
0,9461	0,5586	382,22	213,50	168,72
0,9773	0,7224	300,62	217,16	83,46
1,0000	1,0000	220,70	220,70	0,00

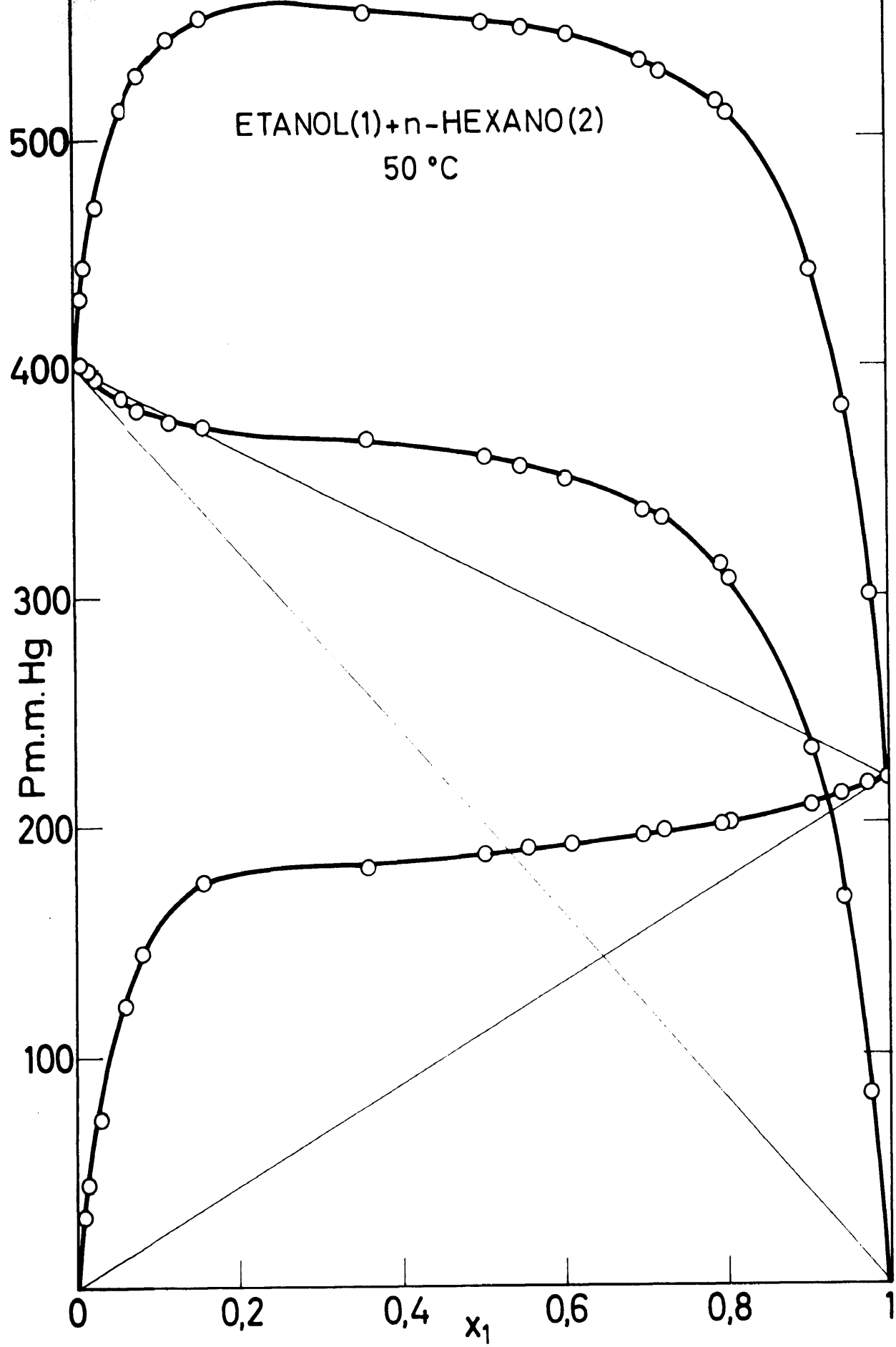


Fig. 5.4.

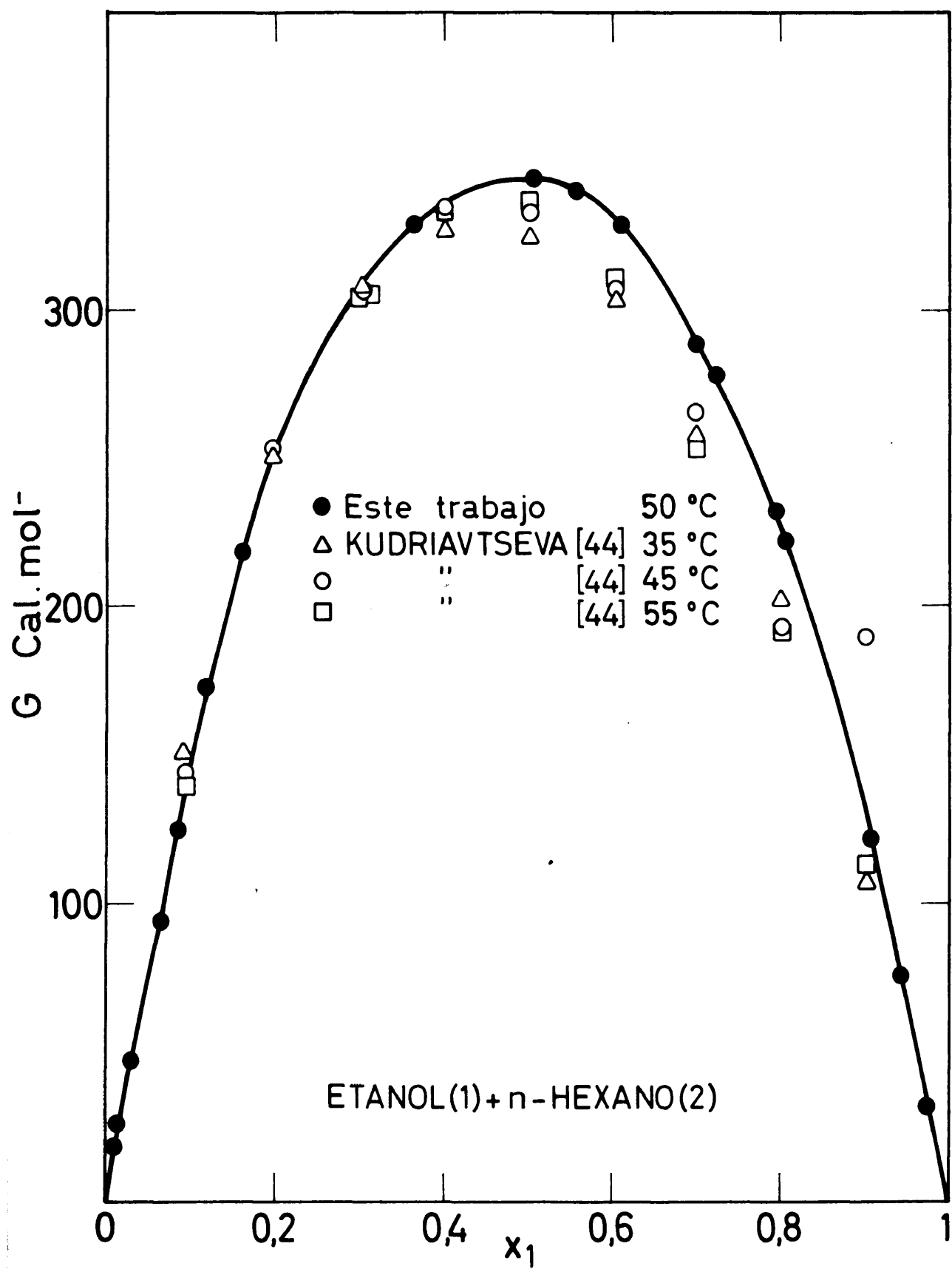


Fig. 5.5.

TABLA 5.4  
Etanol(1)+n-Hexano(2), 50°C

$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
	Calorias/ mol			
0,0107	1639,44	1,42	1638,03	18,94
0,0153	1641,64	1,55	1640,09	26,64
0,0287	1566,38	2,84	1563,54	47,71
0,0604	1417,60	8,62	1408,97	93,73
0,1227	1144,92	36,42	1108,51	172,43
0,0851	1298,26	16,77	1281,50	125,82
0,1675	983,64	64,06	919,57	218,09
0,3563	524,88	221,53	303,36	329,61
0,5089	310,81	381,62	-70,81	345,58
0,5526	264,22	434,66	-170,44	340,48
0,6108	213,95	509,95	-296,00	329,16
0,7008	134,15	653,87	-519,72	289,65
0,7252	119,59	696,90	-577,31	278,23
0,7898	72,10	834,62	-762,53	232,38
0,8053	66,01	871,34	-805,34	222,81
0,9052	16,03	1154,22	-1138,20	123,93
0,9461	5,35	1316,58	-1311,22	76,03
0,9773	-0,05	1424,19	-1424,24	32,28

En la figura 5.6 se representa el diagrama presión-composición a 40°C y en la figura 5.7 el diagrama a 60°C. En la figura 5.8 se representan las  $G^E$  nuestras y de Smyth a las distintas temperaturas.

5.2.4.- n-Propanol(1)+n-Hexano(2) a 50°C.- En la Tabla 5.9 se reunen nuestros valores de presión-composición a 50°C. En la Tabla 5.10 los calculados para potenciales químicos y  $G^E$ , a partir de los anteriores.

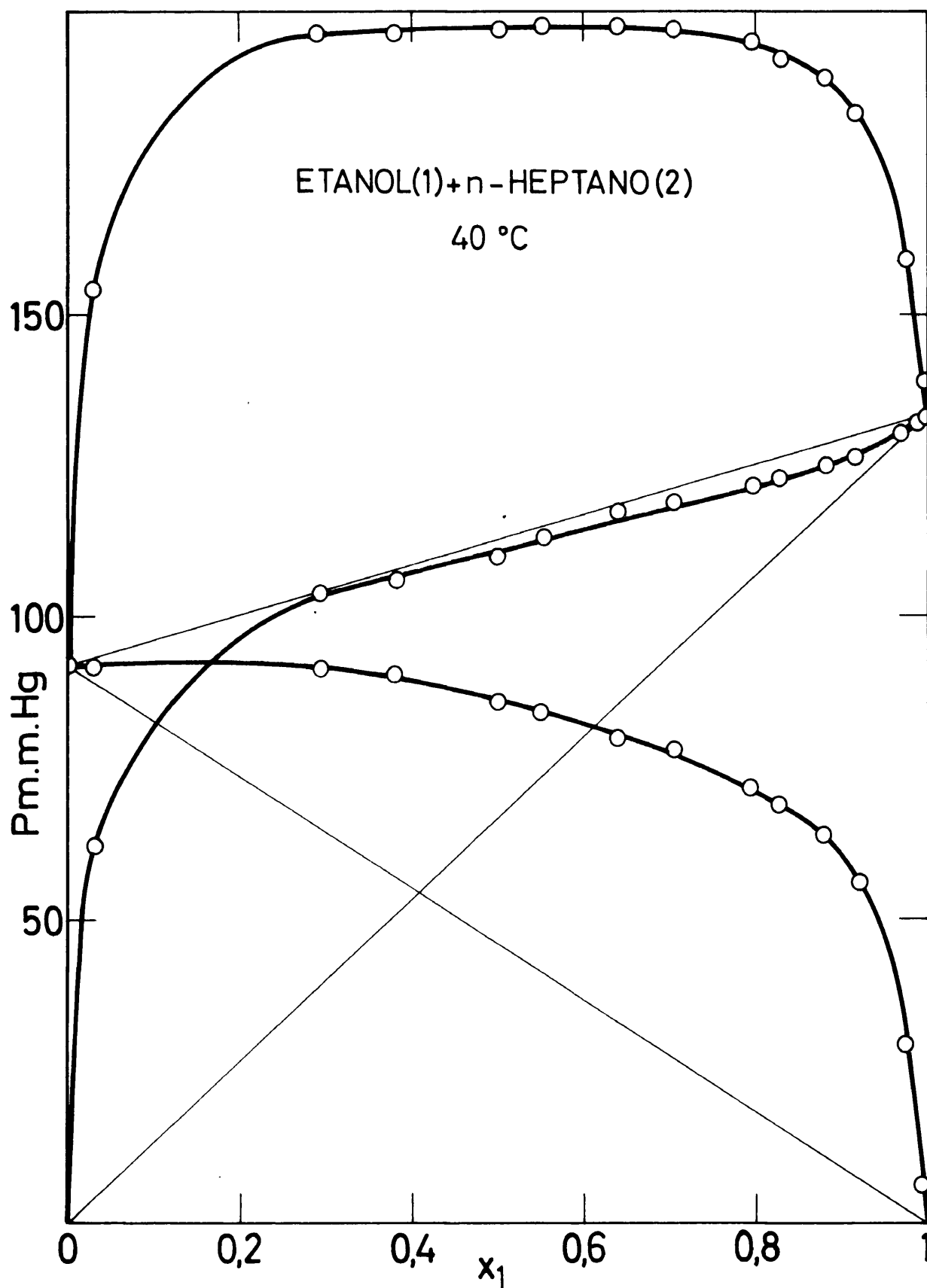


Fig. 5.6.



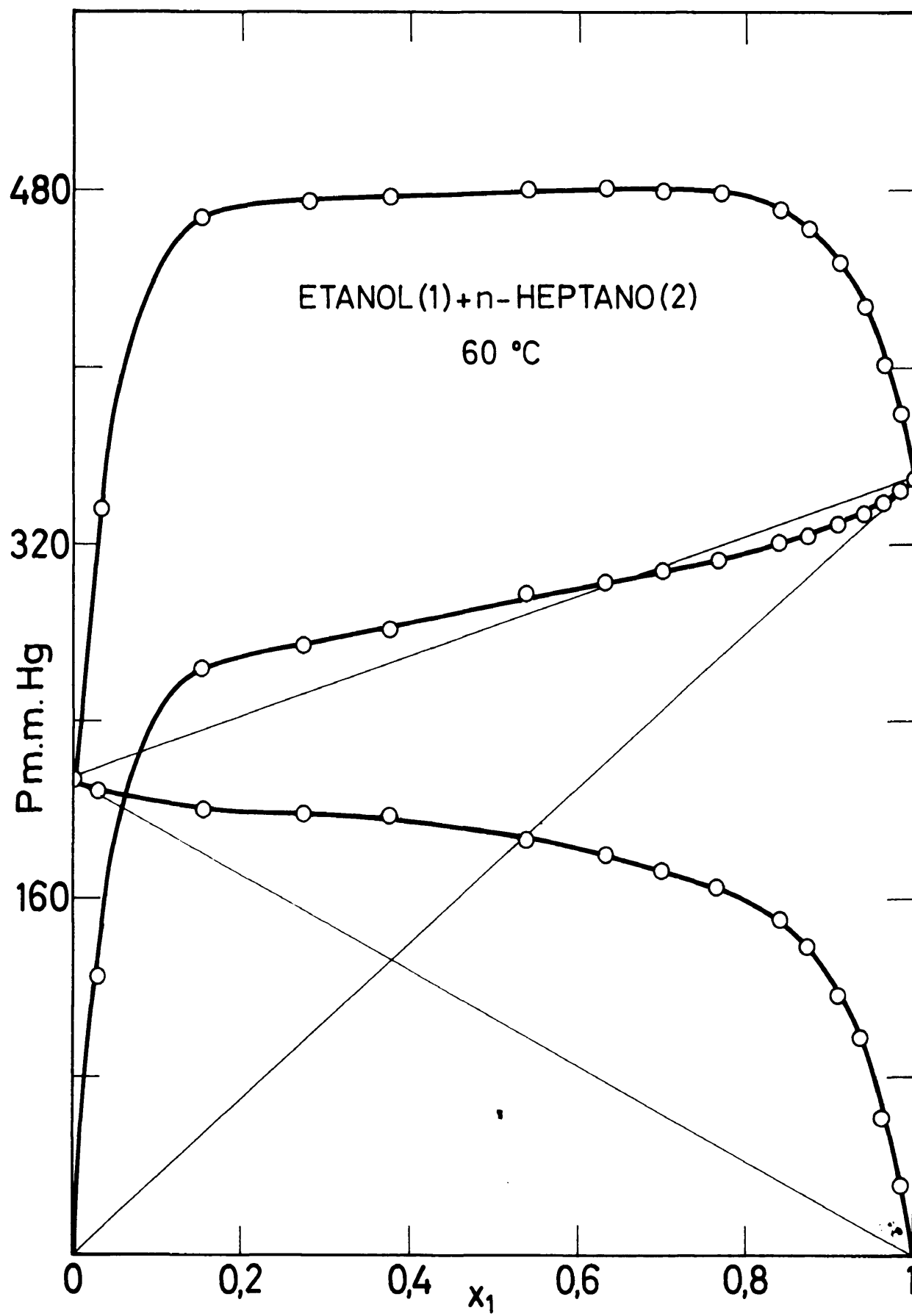


Fig. 5.7.

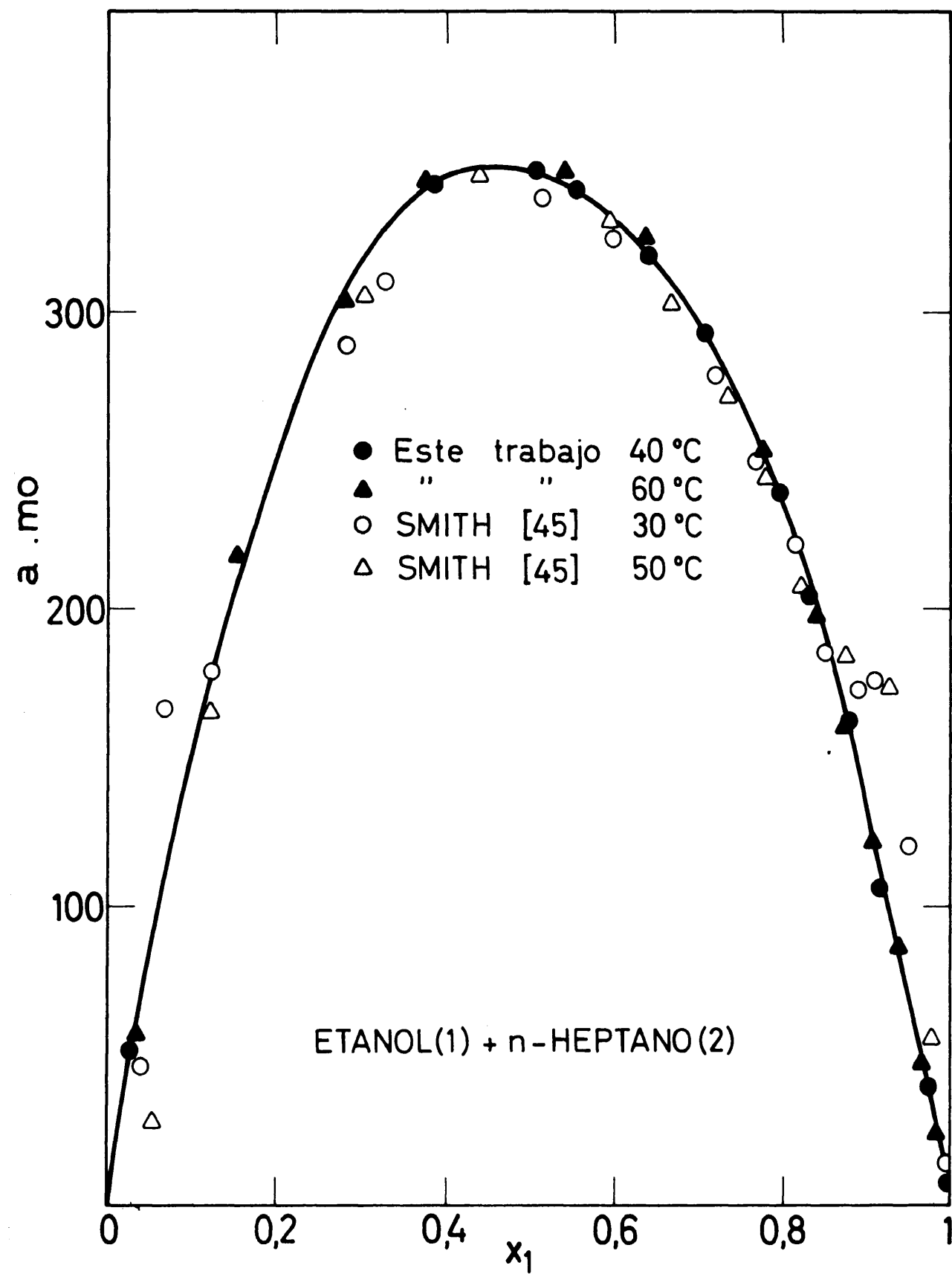


Fig. 5.8.

TABLA 5.5

Etanol(1)+n-Hexano(2)

Kudriavtseva<sup>44</sup>

t	$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
		Cal/mol			
35°C	0,0940	1241,53	37,08	1204,44	150,30
	0,1985	815,44	111,85	703,59	251,51
	0,3050	558,23	198,68	359,54	308,34
	0,4020	392,07	284,27	107,80	327,61
	0,5049	263,32	389,03	-125,71	325,56
	0,6082	163,43	519,04	-355,61	302,76
	0,7025	87,04	663,78	-576,75	258,62
	0,8067	47,42	851,11	-803,68	202,78
	0,9052	3,82	1095,19	-1091,37	107,28
45°C	0,0964	1276,66	22,20	1254,46	143,13
	0,1991	845,61	104,57	741,03	252,11
	0,3030	587,98	185,14	402,84	307,20
	0,4016	416,84	279,53	137,30	334,67
	0,5040	273,47	395,43	-121,96	333,96
	0,6049	161,43	530,63	-369,19	307,30
	0,7015	95,58	668,64	-573,07	266,64
	0,8032	29,01	866,99	-837,98	193,93
	0,9037	89,00	1147,74	-1058,74	190,96
55°C	0,0988	1272,05	16,28	1255,77	140,35
	0,2997	591,98	181,98	410,00	304,86
	0,3010	598,62	180,72	417,89	306,51
	0,4025	420,07	276,71	143,36	334,12
	0,5020	281,21	391,41	-110,20	336,09
	0,6016	168,34	530,40	-362,06	312,59
	0,7005	68,83	695,91	-627,08	256,64
	0,8017	18,10	889,41	-871,31	190,88
	0,9022	2,35	1134,81	-1132,46	113,10

En la figura 5.9 se representa el diagrama presión-composición y en la figura 5.10 la función de Gibbs de exceso  $G^E$ .

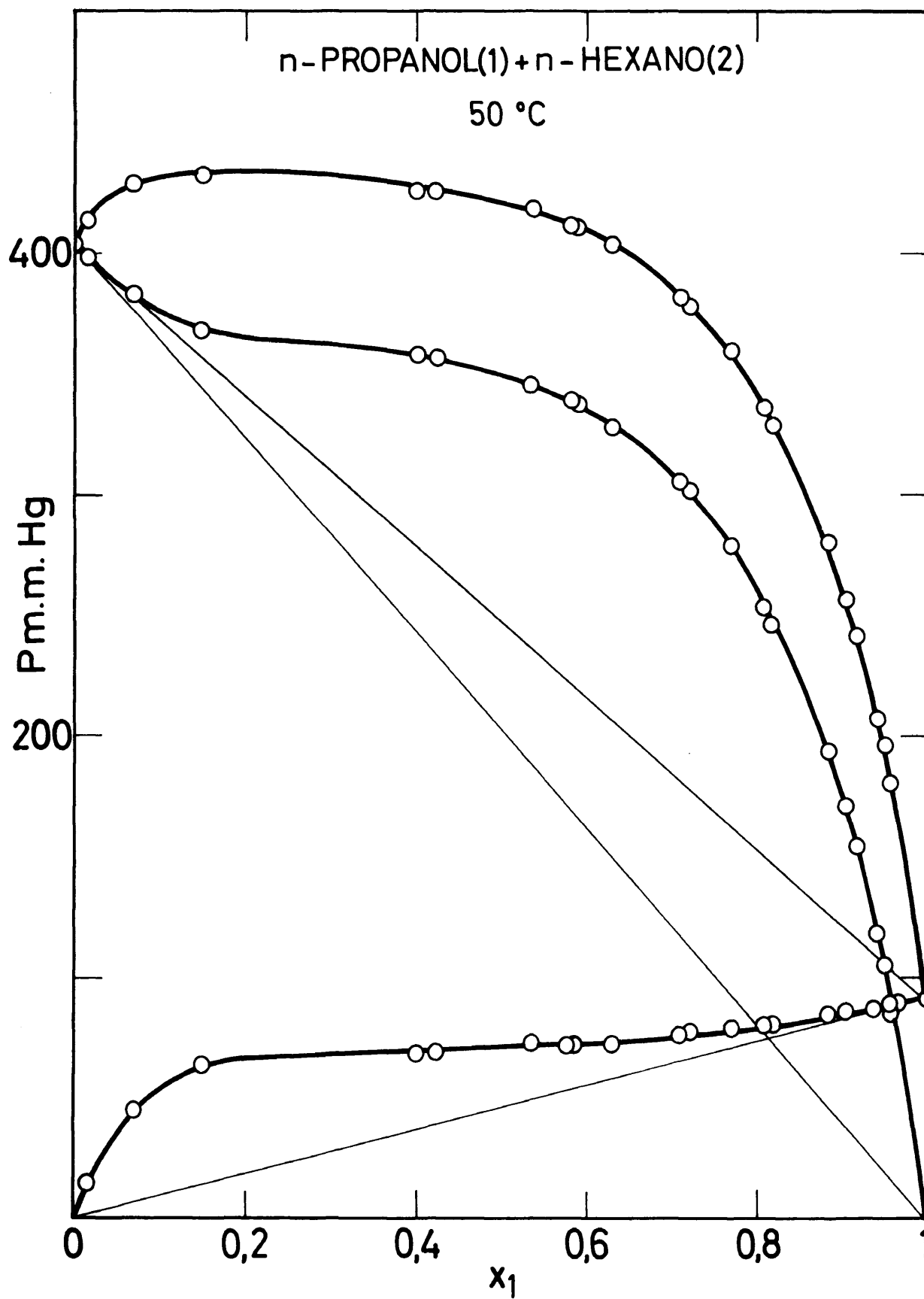


Fig. 5.9.

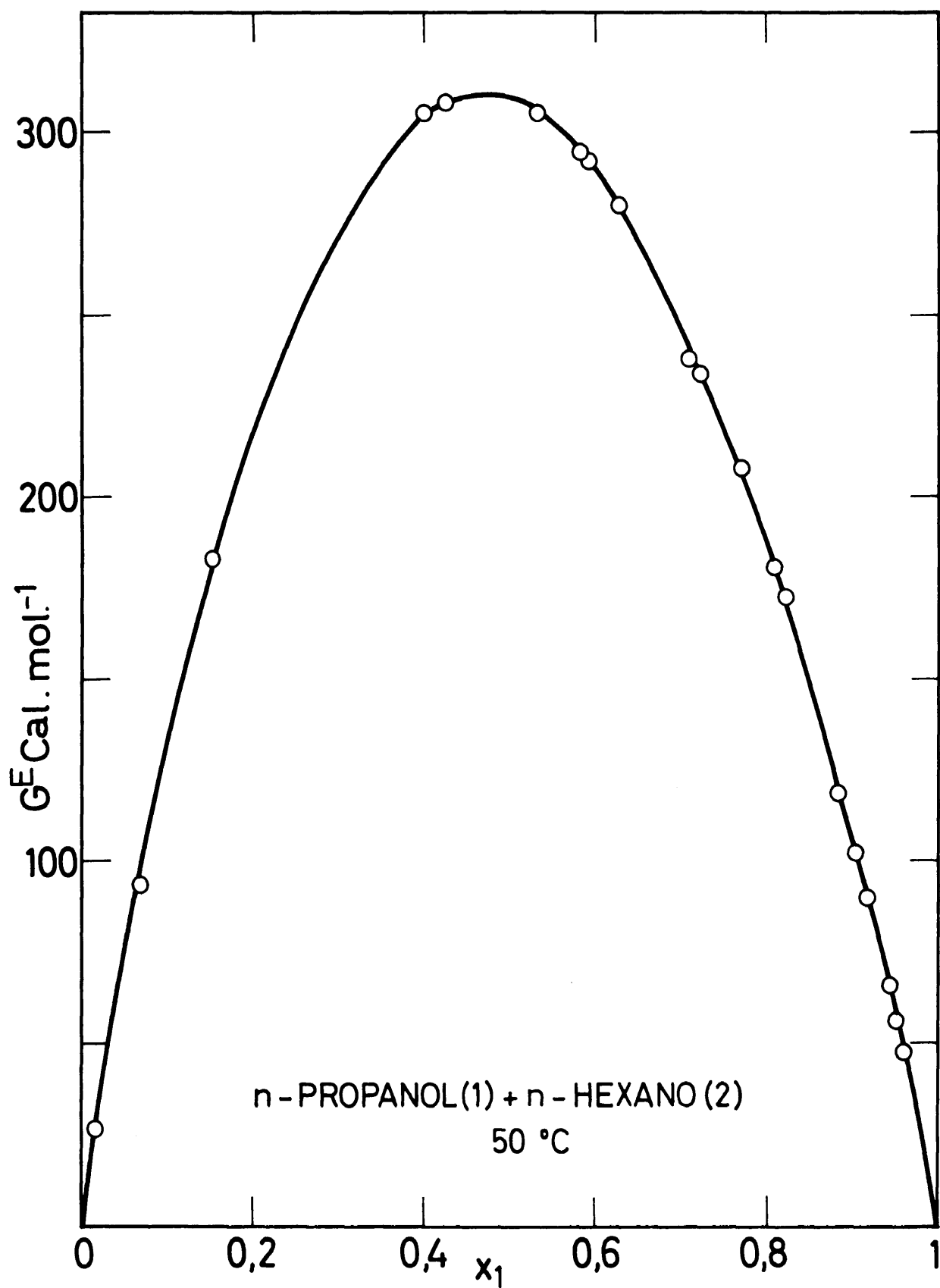


Fig. 5.10.

5.2.5.- n-Propanol(1) + n-Heptano(2) a 60°C.- En la Tabla 5.11 se expresan nuestros valores experimentales de presión-composición. En la Tabla 5.12 los potenciales químicos calculados a partir de los valores anteriores así como la función de exceso  $G^E$ .

En la figura 5.11 se representa el diagrama presión composición y en la 5.12 la función de Gibbs  $G^E$ .

Concluimos aclarando que en todas las figuras que representan  $G^E$  el trazo continuo representa los valores deducidos de la ecuación {6.5}, ajuste de nuestros datos, cuyos coeficientes estan en la Tabla 6.2. En el caso del Etanol(1)+n-Hexano (2) el trazo continuo es el ajuste de nuestros valores a 50°C y en el caso del Etanol(1)+n-Heptano(2) representa el ajuste de nuestros valores a 40°C.

TABLA 5.6  
Etanol(1)+ n-Heptano(2)

t	$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
			mm Hg		
40°C	0,0000	0,0000	92,30	0,00	92,30
	0,0277	0,4079	154,03	62,82	91,21
	0,2905	0,5314	196,40	104,36	92,04
	0,3809	0,5410	196,10	106,09	90,01
	0,5052	0,5607	197,39	110,67	86,72
	0,5565	0,5740	198,25	113,79	84,46
	0,6413	0,5967	198,07	118,18	79,89
	0,7055	0,6055	197,70	119,70	78,00
	0,7943	0,6296	195,34	122,98	72,36
	0,8357	0,6424	192,80	123,85	68,95
	0,8802	0,6615	189,70	125,48	64,22
	0,9191	0,6925	183,24	126,89	56,35
	0,9724	0,8143	159,35	129,75	29,60
	0,9949	0,9563	139,28	133,19	6,09
	1,0000	1,0000	133,42	133,42	0,00

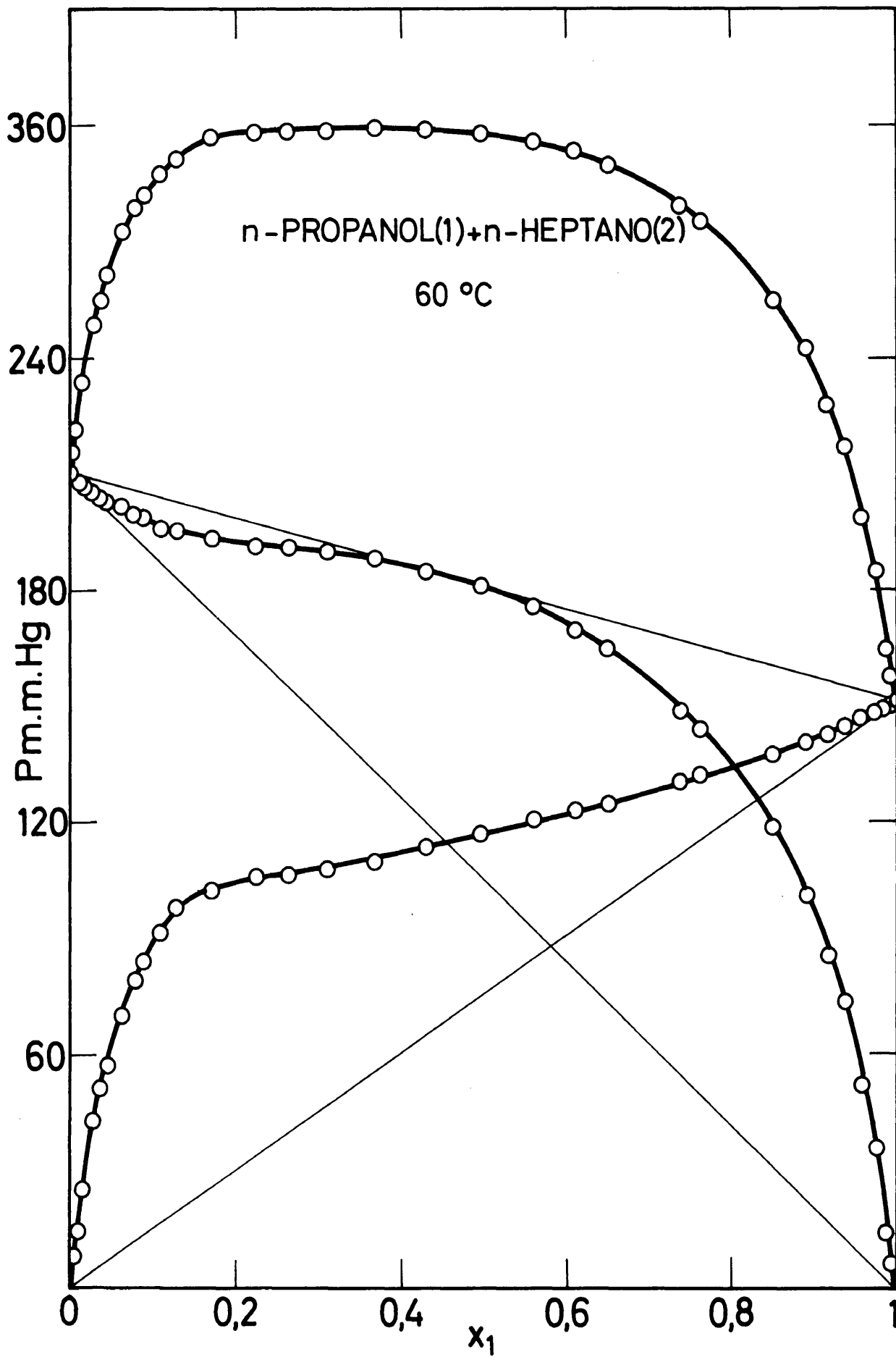


Fig. 5.11.

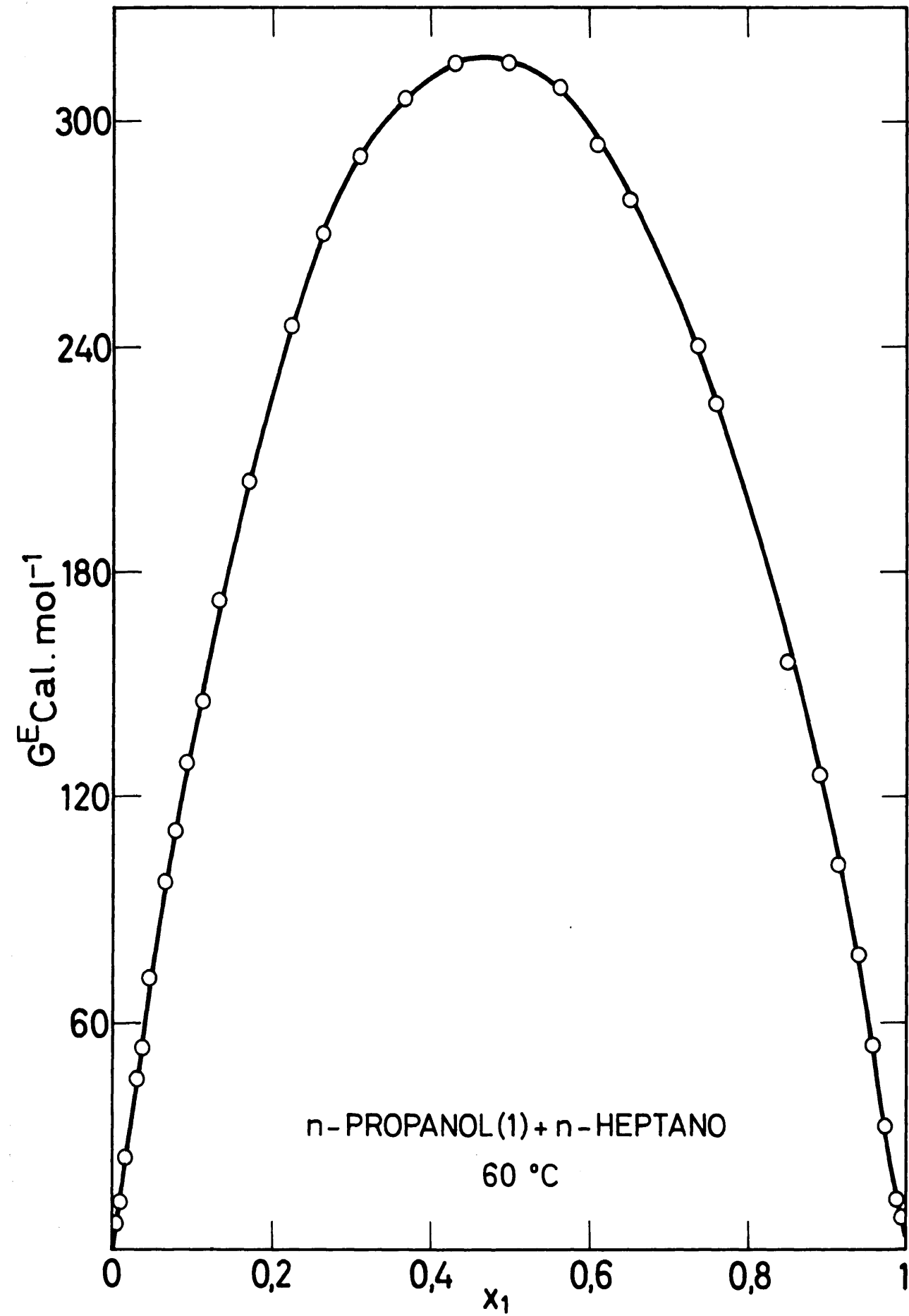


Fig. 5.12.



TABLA 5.6 (Continuación)

t	$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
			mm Hg		
60°C	0,0000	0,0000	210,32	0,00	210,32
	0,0302	0,3761	335,42	126,15	209,27
	0,1564	0,5686	467,70	265,93	201,77
	0,2817	0,5819	474,06	275,85	198,21
	0,3835	0,5875	478,73	281,25	197,48
	0,5405	0,6152	484,08	297,80	186,28
	0,6356	0,6253	485,76	303,74	182,02
	0,7060	0,6395	483,84	309,41	174,43
	0,7719	0,6558	480,26	314,95	165,31
	0,8390	0,6799	472,55	321,28	151,27
	0,8750	0,7001	463,75	324,67	139,08
	0,9116	0,7369	449,13	330,96	118,17
	0,9401	0,7802	432,54	337,46	95,08
	0,9672	0,8464	403,71	341,70	62,01
	0,9847	0,9150	379,56	347,29	32,27
	1,0000	1,0000	351,47	351,47	0,00

TABLA 5.7

Etanol(1)+ n-Heptano(2)

t	$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
		Cal/mol			
40°C	0,0277	1761,93	4,62	1757,30	53,30
	0,2905	612,46	202,68	409,79	321,72
	0,3809	454,06	273,69	180,37	342,39
	0,5052	304,56	389,83	-85,27	346,75
	0,5565	261,61	441,45	-179,84	341,37
	0,6413	196,93	538,89	-341,97	319,59
	0,7055	145,52	646,76	-501,24	293,14
	0,7943	88,70	823,60	-734,90	239,87
	0,8357	61,62	933,65	-872,02	204,90
	0,8802	37,68	1086,25	-1048,57	163,30
	0,9191	18,12	1249,82	-1231,70	117,76
	0,9724	-1,55	1520,38	-1521,94	40,45
	0,9949	1,75	1588,87	-1587,12	9,84
40°C	0,0302	1639,77	7,97	1631,80	57,25
	0,1564	1038,24	66,64	971,60	218,60
	0,2817	672,60	160,86	511,74	305,01
	0,3835	480,96	259,27	221,69	344,29
	0,5405	291,35	414,84	-123,49	348,09

TABLA 5.7 (Continuación)

t	$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
		Cal/mol			
	0,6356	197,03	552,93	-355,90	326,72
	0,7060	139,82	667,01	-527,20	294,81
	0,7719	92,64	799,77	-707,12	253,94
	0,8390	51,00	972,22	-921,22	199,31
	0,3750	30,53	1084,83	-1054,30	162,32
	0,9116	16,80	1207,41	-1190,60	122,05
	0,9401	10,09	1322,34	-1312,25	88,70
	0,9672	0,91	1440,27	-1439,37	48,12
	0,9847	0,95	1514,36	-1513,41	24,10

TABLA 5.8

Etanol(1)+ n-Heptano(2)

Smith<sup>41</sup>

t	$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
		Cal/mol			
30°C	0,0400	1175,11	-0,53	1175,64	46,50
	0,0684	1213,23	89,80	1123,43	166,65
	0,1236	1056,97	55,18	1001,79	179,00
	0,2803	632,16	156,06	476,10	289,51
	0,3342	531,87	199,66	332,21	310,68
	0,5151	293,46	384,91	-91,45	337,80
	0,5934	228,04	465,88	-237,84	324,75
	0,7174	127,73	662,57	-534,85	278,88
	0,7687	97,24	758,78	-661,54	250,25
	0,8154	82,73	836,73	-754,01	221,92
	0,8550	57,60	940,90	-883,30	185,68
	0,8902	75,20	967,39	-892,20	173,16
	0,9173	120,36	803,22	-682,86	176,83
	0,9545	90,84	803,21	-712,37	123,25
	0,9913	1,84	1340,31	-1338,48	13,48
50°C	0,0514	1510,21	-51,03	1561,25	29,21
	0,1180	1146,99	33,91	1113,07	165,26
	0,3022	623,72	167,74	455,98	305,54
	0,4382	400,62	304,23	96,39	346,47
	0,5862	225,66	483,61	-257,95	332,40
	0,6646	156,50	592,27	-435,77	302,66
	0,7327	104,94	729,89	-624,95	271,99
	0,7720	80,19	804,32	-724,12	245,29
	0,8230	54,75	916,61	-861,86	207,30
	0,8788	84,10	909,55	-825,45	184,15
	0,9274	145,08	551,48	-406,40	174,59
	0,9769	30,21	1206,20	-1175,99	57,37

TABLA 5.9  
n-Propanol(1)+n-Hexano(2)  
50°C

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
		mm Hg		
0,0000	0,0000	403,62	0,00	403,62
0,0175	0,0370	413,12	15,28	397,84
0,0675	0,1049	427,98	44,89	383,09
0,1503	0,1464	432,00	63,24	368,76
0,3997	0,1625	427,67	69,49	358,18
0,4213	0,1639	426,92	69,97	356,95
0,5387	0,1735	418,58	72,62	345,96
0,5822	0,1782	412,09	73,43	338,66
0,5875	0,1780	411,17	73,18	337,99
0,6302	0,1860	403,12	74,98	328,14
0,7076	0,2012	382,54	76,96	305,58
0,7205	0,2060	378,25	77,91	300,34
0,7673	0,2213	358,10	79,24	278,86
0,8102	0,2424	334,77	81,14	253,63
0,8198	0,2487	328,05	81,58	246,47
0,8825	0,3040	277,21	84,27	192,94
0,9024	0,3351	255,56	85,63	169,93
0,9152	0,3577	240,78	86,12	154,66
0,9394	0,4236	206,52	87,48	119,04
0,9472	0,4518	194,33	87,79	106,54
0,9574	0,4981	178,16	88,74	89,42
1,0000	1,0000	91,47	91,47	0,00

TABLA 5.10

n-Propanol(1)+n-Hexano(2)

50°C

$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
	Cal/mol			
0,0175	1426,89	1,56	1425,33	26,51
0,0675	1250,77	10,07	1240,71	93,81
0,1503	956,43	45,09	911,34	182,07
0,3997	389,13	249,76	139,37	305,47
0,4213	359,76	271,13	88,63	308,47
0,5387	226,36	397,10	-170,74	305,12
0,5822	184,06	447,35	-263,29	294,07
0,5875	176,15	454,32	-278,17	290,90
0,6302	147,18	505,95	-358,76	279,85
0,7076	91,01	612,09	-521,09	243,37
0,7205	87,60	630,18	-542,59	239,25
0,7673	59,43	701,29	-641,86	208,79
0,8102	41,33	772,49	-731,16	180,10
0,8198	37,68	787,79	-750,11	172,85
0,8825	14,68	907,87	-893,20	119,63
0,9024	12,19	946,61	-934,43	103,39
0,9152	7,82	977,21	-969,39	90,03
0,9394	3,47	1026,73	-1023,26	65,48
0,9472	1,32	1044,58	-1043,25	56,41
0,9574	2,43	1070,83	-1068,40	47,95

TABLA 5.11

n-Propanol(1)+n-Heptano(2)

60°C

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
		mm Hg		
0,0000	0,0000	210,32	0,00	210,32
0,0048	0,0394	217,74	8,57	209,17
0,0087	0,0675	223,28	15,07	208,21
0,0156	0,1097	233,53	25,61	207,92
0,0294	0,1731	248,52	43,01	205,51
0,0372	0,2002	255,15	51,08	204,07
0,0456	0,2226	262,56	58,44	204,12
0,0631	0,2581	273,90	70,69	203,21
0,0782	0,2859	279,37	79,87	199,50
0,0906	0,2974	284,48	84,68	199,88
0,1088	0,3168	288,17	91,29	196,88
0,1326	0,3327	293,79	97,74	196,05
0,1649	0,3455	296,86	102,56	194,30
0,2237	0,3553	298,55	106,07	192,48
0,2644	0,3548	299,02	106,09	192,93
0,3134	0,3632	299,87	108,91	190,96
0,3682	0,3700	299,93	110,97	188,96
0,4347	0,3803	299,09	113,74	185,35
0,4942	0,3914	298,33	116,76	181,57
0,5591	0,4081	296,24	120,89	175,35
0,6101	0,4204	292,84	123,10	169,74
0,6538	0,4305	290,04	124,86	165,18
0,7386	0,4675	280,40	131,08	149,32
0,7615	0,4780	276,42	132,12	144,30
0,8534	0,5339	256,73	137,06	119,67
0,8909	0,5824	242,66	141,32	101,34
0,9163	0,6272	229,32	143,82	85,50
0,9345	0,6629	218,15	144,61	73,54
0,9587	0,7393	199,95	147,82	52,13
0,9734	0,8054	185,14	149,11	36,03
0,9901	0,9105	165,83	150,98	14,85
0,9958	0,9620	158,85	152,81	6,04
1,0000	1,0000	152,25	152,25	0,00

TABLA 5.12  
 n-Propanol(1)+n-Heptano(2)  
 60°C

$x_1$	$\mu_1^E$	$\mu_1^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
	Cal/mol			
0,0048	1626,60	-1,01	1627,61	6,80
0,0087	1605,59	-1,84	1607,42	12,15
0,0156	1569,56	1,10	1568,46	25,57
0,0294	1492,23	1,64	1490,59	45,46
0,0372	1449,75	1,87	1447,88	55,73
0,0456	1403,66	7,28	1396,38	70,95
0,0631	1313,87	15,76	1298,11	97,67
0,0782	1252,30	13,93	1238,37	110,77
0,0906	1192,64	23,77	1168,87	129,67
0,1088	1121,59	26,89	1094,70	145,99
0,1326	1035,47	41,60	993,87	173,39
0,1649	922,82	60,56	862,26	202,75
0,2237	743,08	102,55	640,54	245,83
0,2644	632,49	139,72	492,77	270,01
0,3134	537,25	178,50	358,75	290,93
0,3682	442,97	226,59	216,37	306,26
0,4347	349,42	287,52	61,90	314,43
0,4942	281,89	347,55	-65,66	315,11
0,5591	223,34	415,55	-192,21	308,08
0,6101	177,77	475,64	-297,87	293,91
0,6538	141,50	536,54	-395,04	278,26
0,7386	93,56	656,41	-562,85	240,69
0,7615	78,84	694,75	-615,91	225,73
0,8534	28,92	894,47	-865,55	155,81
0,8909	21,57	981,04	-959,47	126,25
0,9163	15,42	1044,90	-1029,49	101,58
0,9345	6,68	1108,34	-1101,67	78,84
0,9587	5,42	1187,17	-1181,75	54,23
0,9734	2,01	1234,97	-1232,96	34,81
0,9958	4,82	1276,16	-1271,34	10,16
0,9901	0,23	1303,59	-1303,36	13,14

### 5.3.- Errores

5.3.1.- Composición.- Las composiciones se obtienen a través de las determinaciones de densidad y éstas, en resumidas cuentas a través de pesadas.

Se ha utilizado una balanza Mettler B6, que trabaja con una precisión de  $\pm 0,01$  mg.

El volumen pues viene dado, para los picnómetros con un error de

$$\pm 0,0004 \text{ ml}$$

para los matraces:

$$\pm 0,0007 \text{ ml}$$

la densidad viene dada con una precisión:

$$\pm 0,0001 \text{ gr/ml}$$

En la composición el máximo error, calculado, posible es:

$$< 0,0002$$

Para deducir estas cantidades se ha aplicado el cálculo de errores teniendo en cuenta las fórmulas {2.20} y {2.21} así como se ha analizado la sensibilidad del método gráfico de determinación fracciones molares, parrafo 2.5 y fórmula {2.52}.

5.3.2.- Temperatura.- Creemos que nuestra escala de temperatura deducida según se indica en el capítulo II, mediante el calibrado de nuestro termopar esta de acuerdo con la escala internacional dentro de un error

$$\pm 0,02 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Nuestro conjunto potenciómetro-galvanómetro es capaz de detectar oscilaciones de hasta  $0,5 \mu\text{V}$  lo que equivale a una apreciación posible de variación en temperatura de  $\pm 0,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A lo largo de la medida de los sistemas, una vez alcanzado el equilibrio, en ninguno de ellos se observó oscilación en el galvanómetro superiores a  $1 \mu\text{V}$ , es decir fueron menores de  $0,02^\circ\text{C}$ .

Es decir, en nuestra escala, que es acorde con la internacional dentro del margen indicado, el error en la temperatura es:

$$\leq 0,02^\circ\text{C}$$

5.3.3.- Presión. - Pueden enumerarse dos tipos de errores. Aquellos que proceden de la técnica utilizada para medir la presión y los que derivan de la imprecisión en la determinación de la temperatura. Entre los primeros citamos:

a) Error en la lectura del catetómetro, en nuestro caso

$$\leq 0,05 \text{ mm Hg}$$

b) Error derivado de la apreciación de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  en el termostato del manómetro

$$\leq 0,02 \text{ mm Hg}$$

Entre los segundos hay que citar el derivado del error en  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  en la fijación de la temperatura de equilibrio. La influencia depende del tipo de sustancia, en caso de mezclas, de los componentes y de la fracción molar.

5.3.4.- Volumenes molares. - Fueron calculados a partir de datos de densidad, tomados de TIMMERMANS<sup>21</sup>. Aunque allí no se indica explícitamente, suponemos que están medidos con una precisión similar a la nuestra, es decir  $\pm 0,0001 \text{ gr/ml}$ . Por tanto el volumen molar será:

$$\leq 0,02 \text{ ml}$$



5.3.5.- Coefficientes del virial.- Puede considerarse, después de contrastar los valores de los distintos autores, que la precisión en conjunto de los coeficientes del virial utilizada por nosotros es mejor de  $\pm 50 \text{ c.c.mol}^{-1}$ .

5.3.6.- Error en los potenciales químicos de exceso  $\mu_1^E$  y  $\mu_2^E$  .-

Una vez analizados los errores en la composición, temperatura, presión, volumen molar y coeficientes del virial solo nos falta ver que influencia tienen estos en los potenciales químicos de exceso.

En lo que sigue haremos una aproximación: que el error en la temperatura solo influye en el error de los potenciales químicos de exceso de las mezclas a través de la presión, es decir, el error en la presión se compone de dos sumandos:

$$\Delta p = \Delta p' + \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \Delta T$$

uno,  $\Delta p'$ , que es el error en la presión debido a las imprecisiones en la medida experimental de la misma y el otro  $(\partial p / \partial T) \Delta T$ , que nos hable de la imprecisión que puede introducir la presión al haber una incertidumbre o variación  $\Delta T$  en la medida de la temperatura.

Hecha la anterior salvedad, los potenciales químicos de exceso,  $\mu^E$ , a temperatura,  $T$ , constante y desde el punto de vista de la teoría de errores puede considerarse como una función de las siguientes variables: presión total del sistema,  $p$ ; presiones de los componentes puros,  $p_i^0$ ; composiciones de las fases líquida y vapor,  $x$  e  $y$ , respectivamente; coeficientes del virial  $B_{ij}$ ; volúmenes molares de los componentes,  $V_i^0$ ; y factor  $\delta$ . Esto puede expresarse en terminología matemática de la siguiente forma:

$$\mu^E = \mu^E (p, p_i^0, x, y, B_{ij}, V_i^0, \delta) \quad \{5.29\}$$

que no es sino una forma simbólica de expresar las ecuaciones {5.26} y {5.27}.

El error o variación en los potenciales químicos de exceso,  $\Delta\mu^E$ , debido a los errores o variaciones en las variables tiene el mismo valor que la diferencial total de la función {5.27} y puede expresarse abreviadamente:

$$\Delta\mu^E = \sum \psi_i(z) \Delta z \quad \{5.30\}$$

en donde

$$\psi(z) = \left( \frac{\partial \mu^E}{\partial z} \right)_{j,k,\dots}$$

y z representa a cualquiera de las variables de la función {5.29}, es decir, p,  $p_1^O$ ,  $x_1$ , ..., y, por consiguiente  $\psi_i(z)$  representa la variación que experimenta el valor de  $\mu^E$  al variar una de las variables permaneciendo constantes todas las demás.

En concreto,  $\Delta\mu^E$  puede obtenerse diferenciando las ecuaciones {5.26} y {5.27}.

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1^E = & \left\{ \frac{RT}{p} - (V_1^O - B_{11}) + \delta_{12}(1 - y_1)^2 \right\} (\Delta p' + \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \Delta T) - \\ & - \left\{ \frac{RT}{p_1^O} - (V_1^O - B_{11}) \right\} (\Delta p_1^O)' - \frac{RT}{x_1} \cdot x_1 + \\ & + \left\{ \frac{RT}{y_1} - 2p\delta_{12}(1 - y_1) \right\} \Delta y_1 + (p_1^O - p) \Delta V_1^O - (p_1^O - p) \Delta B_{11} + \\ & + p(1 - y_1)^2 \Delta \delta_{12} \end{aligned} \quad \{5.31\}$$

Analogamente:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2^E = & \left\{ \frac{RT}{p} - (V_2^O - B_{22}) + \delta_{12}y_1^2 \right\} (\Delta p' + \frac{\partial p}{\partial T} \Delta T) - \\ & - \left\{ \frac{RT}{p_2^O} - (V_2^O - B_{22}) \right\} (\Delta p_2^O)' + \frac{RT}{1-x_1} \cdot \Delta x_1 - \\ & - \left\{ \frac{RT}{1-y_1} - 2p\delta_{12}y_1 \right\} \Delta y_1 + (p_2^O - p) \Delta V_2^O - (p_2^O - p) \Delta B_{22} + py_1^2 \Delta \delta_{12} \end{aligned} \quad \{5.32\}$$

Pues bien, si ordenamos convenientemente estas ecuaciones, cada coeficiente de  $\Delta x$ ,  $\Delta p$ , .... será precisamente la  $\psi(z)$  correspondiente, es decir  $\psi(x)$ ,  $\psi(p)$  .... y estas funciones tendrán un valor numérico concreto. Sería ideal tabular  $\psi(z)$  a intervalos de 0,1 de fracción molar, de 0 a 1, claro está, para todos y cada uno de los sistemas. De esta forma obtendríamos de forma rápida y sencilla el error en el potencial de exceso  $\Delta\mu^E$  por la simple aplicación de la ecuación {5.30}.

A modo de ejemplo, muy indicativo, ya que nos dará el orden de error con que se han obtenido los potenciales químicos de exceso, vamos a calcular los valores de  $\psi(z)$  primero, Tabla 5.13, y después la aportación al error total en el potencial,  $\Delta\mu^E$ , por cada una de las variables, Tabla 5.14, todo para el sistema Etanol(1) + n-Hexano(2) a 50°C y a una fracción molar de la fase líquida  $x = 0,5$ .

Como hemos indicado, los  $\psi(z)$  se calculan a partir de los coeficientes de las ecuaciones {5.31} y {5.32}. Los valores necesarios para el cálculo son:

$$\begin{aligned} x &= 0,500 \\ y &= 0,339 \\ T &= 323,16 \text{ } ^\circ\text{K} \\ k &= 1,9872 \text{ cal/grad.mol} \\ p &= 551,0 \text{ mm Hg} \\ p_1^0 &= 220,7 \text{ mm Hg} \\ p_2^0 &= 403,6 \text{ mm Hg} \\ V_1^0 &= 60,369 \text{ c.c.} \\ V_2^0 &= 136,401 \text{ c.c.} \\ B_{11} &= -1680 \text{ c.c./mol} \\ B_{22} &= -1525 \text{ c.c./mol} \\ \frac{dp_1^0}{dT} &= 20,06 \text{ mm Hg/grad.} \end{aligned}$$

$$\frac{dp_2^0}{dT} = 27,56 \text{ mm Hg/grad.}$$

$$\frac{dp}{dT} = 23,81 \text{ mm Hg/grad.}$$

El cálculo de  $dp/dT$  se efectuó suponiendo que

$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2$$

El valor de  $\delta_{12}$  es tan pequeño que hace  $\psi(\delta_{12})$  totalmente despreciable.

El significado de los símbolos ya ha sido citado en ocasiones precedentes.

En la Tabla 5.13 se expresan los valores obtenidos para las  $\psi_i(z)$ .

TABLA 5.13

$\psi_i(z)$  para  $x=0,5$

	$\psi(p)$	$\psi(p^0)$	$\psi(x)$	$\psi(y)$	$\psi(V^0) \equiv \psi(B_{ii})$
	cal/mm Hg	cal/mm Hg	cal	cal	cal/c.c.
Etanol(1)	1,110	2,855	1284,36	1894,3	-0,00921
n-Hexano(2)	1.112	1,538	1284,36	971,5	-0,00338

Si multiplicamos ahora cada uno de estos valores  $\psi(p)$ ,  $\psi(p^0)$ ,.... por los correspondientes  $\Delta p$ ,  $\Delta p^0$ ,...., y cuyos valores han sido fijados en párrafos precedentes, obtendremos el error en el potencial químico de exceso  $(\Delta\mu^E)_p$ ,  $(\Delta\mu^E)_{p^0}$ ,..... debido al error en cada una de las magnitudes. En la Tabla 5.14 se expresan en detalle.

TABLA 5.14

$(\Delta\mu^E)_i$  para  $x=0,5$  en cal/mol

	$(\Delta\mu^E)_p$	$(\Delta\mu^E)_{p^o}$	$(\Delta\mu^E)_x$	$(\Delta\mu^E)_y$	$(\Delta\mu^E)_{V^o}$	$(\Delta\mu^E)_{Bii}$
Etanol(1)	0,84	0,14	0,26	0,40	0,0002	0,50
n-Hexano(2)	0,85	0,07	0,26	0,20	0,0001	0,20

Sumando todas estas contribuciones parciales, es decir, aplicando la fórmula {5.30}, tenemos que para:

Etanol(1) + n-Hexano(2) a 50°C y  $x = 0,5$

$$\Delta\mu_1^E \leq 2,2 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta\mu_2^E \leq 1,6 \text{ cal/mol}$$

## 6.- CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS EXPERIMENTALES

Las medidas de las distintas variables que definen un equilibrio estan sujetas a errores, pequeños o grandes, ya sean debidos a la técnica utilizada o al mismo proceso de medida.

Los errores grandes pueden encontrarse simplemente por representación gráfica de las variables medidas. Una dispersión grande del habito de los restantes valores, es indicativo, sin duda, de que un valor esta mal medido. Sin embargo, un ajuste de todos los valores a una determinada ley o curva no es una garantia de la consistencia de los datos. Simplemente, un error sistematico no se reflejaría en una prueba de este tipo.

La consistencia de datos hay que buscarla, pues, en el cumplimiento por los valores experimentales, como variables termodinámicas que son, de unas relaciones de este tipo con validez universal. Este es el camino que hemos seguido y que a continuación detallamos.

### 6.1.- Método gráfico

La ecuación de Gibbs-Duhem aplicada a funciones de exceso de sistemas formados por dos componentes líquidos establece que:

$$x_1 \left( \frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} + x_2 \left( \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2} \right)_{T,p} = 0 \quad \{6.1\}$$

La aplicación directa de esta ecuación es engorrosa ya que implicaría o bien un ajuste de los valores de  $\mu^E$  para obtener una ecuación del tipo  $\mu^E = \mu^E(x)$  ó la representación de  $\mu^E$  frente a  $x$  y posterior obtención del valor de las derivadas por el cálculo gráfico de las pendientes de las tangentes a la curva, lo que es bastante impreciso.

Para evitar estos inconvenientes Redlich, O. y Kister, A.T.<sup>46</sup> idearon un método que se reduce al cálculo de un área.

Partiendo de la expresión para  $G^E$ :

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad \{6.2\}$$

se llega a:

$$\int_0^1 (\mu_1^E - \mu_2^E) dx_1 = 0 \quad \{6.3\}$$

En la deducción de {6.3} a partir de {6.2} está implicada la ecuación {6.1} y por tanto si una serie de valores experimentales, a partir de los cuales se calcula primero  $\mu_1^E$  y  $\mu_2^E$  y luego se representa su diferencia frente a  $x_1$ , son tales que el área encerrada entre esta curva y el eje de abscisas, teniendo en cuenta el signo de las áreas, es cero, puede decirse que son termodinámicamente consistentes ya que, derivando {6.2}

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \mu_1^E - \mu_2^E + \left\{x_1 \left(\frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2}\right)_{T,p}\right\}$$

pero la expresión entre parentesis es {6.1} y por tanto

$$\frac{dG^E}{dx_1} = \mu_1^E - \mu_2^E$$

Integrando en todo el intervalo

$$\begin{aligned} \int_0^1 dG^E &= \int_0^1 (\mu_1^E - \mu_2^E) dx_1 \\ &= \{G^E(x)\}_0^1 = 0 \end{aligned}$$

ya que  $G^E(1) = 0$  y  $G^E(0) = 0$

Se han representado para todos los sistemas la diferencia  $(\mu_1^E - \mu_2^E)$  frente a  $x_1$  en gráficos de sensibilidad conve-

niente, que a escala reproducimos en las figuras 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, y 6.6. En todas se delimitan dos áreas  $A_1$  positiva y  $A_2$  negativa y que, si los valores experimentales son consistentes, han de ser iguales en valor absoluto, por imperativo de la ecuación {6.3}.

El área se calculó por la fórmula de Simpson y como puede observarse ya sea en los gráficos, ya sea en la Tabla 6.1 la concordancia es francamente buena, lo que indica una buena consistencia.

TABLA 6.1

Sistema	t°C	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	$\frac{A_1-A_2}{A_1} \cdot 100$
		Cal·mol <sup>-1</sup>		
Benceno(1)+Ciclohexano(2)	70	61,5	61,5	0,00
Etanol(1)+n-Hexano(2)	50	348,13	348,15	0,00
Etanol(1)+n-Heptano(2)	40	347,42	348,24	0,12
Etanol(1)+n-Heptano(2)	60	353,08	352,28	0,11
n-Propanol(1)+n-Hexano(2)	50	309,93	309,00	0,15
n-Propanol(1)+n-Heptano(2)	60	316,53	316,56	0,01

## 6.2.- Método analítico

En todo nuestro trabajo experimental, en la medida de los sistemas citados, nosotros determinamos, en el equilibrio y a temperatura, T, constante, la presión total, p, y las composiciones de las fases líquida,  $x_1$  y vapor  $y_1$  y por deducción las presiones parciales  $p_1$  y  $p_2$ . En realidad desde el punto de vista termodinámico se determina una variable de más ya que ha de



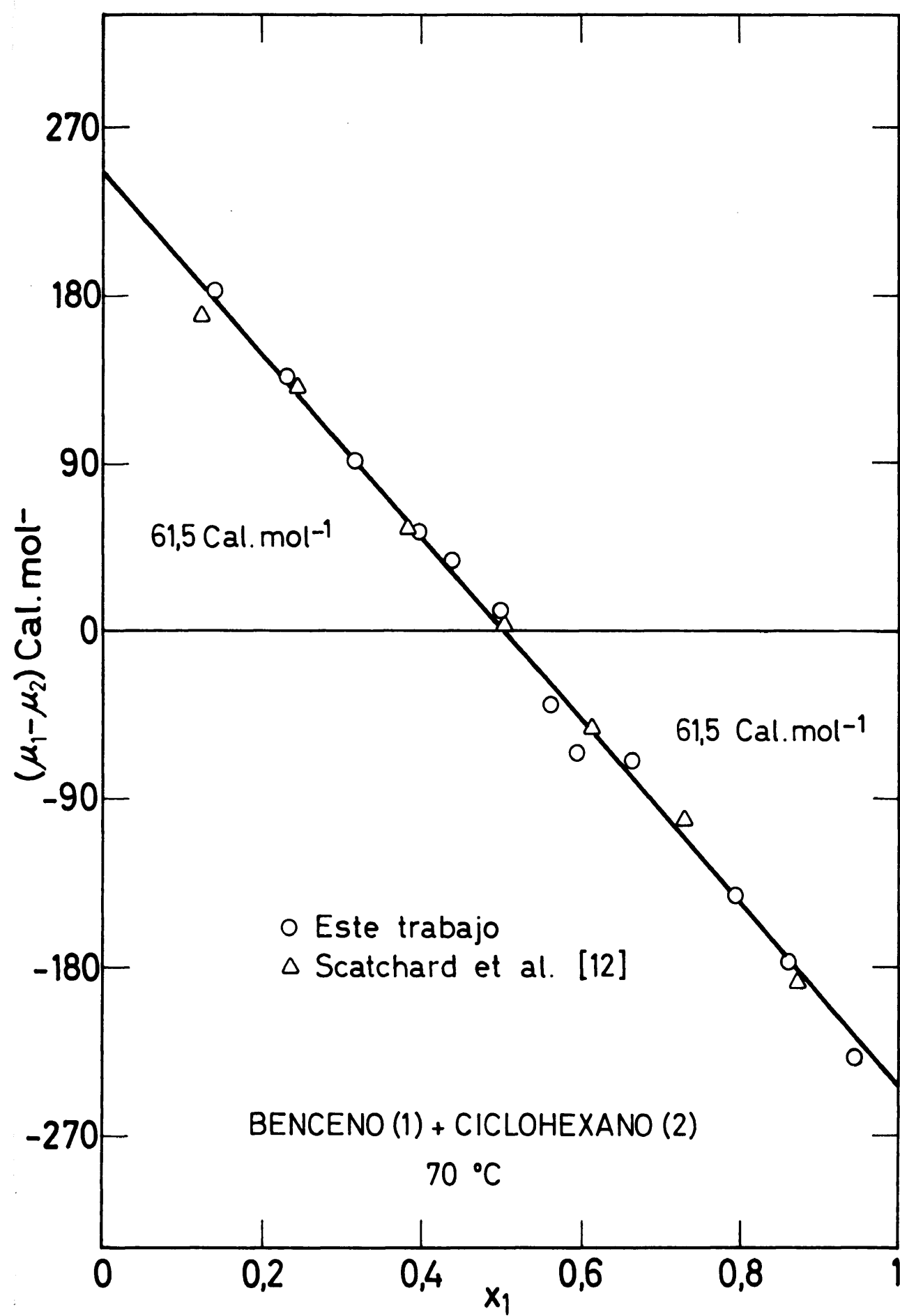


Fig. 6.1.

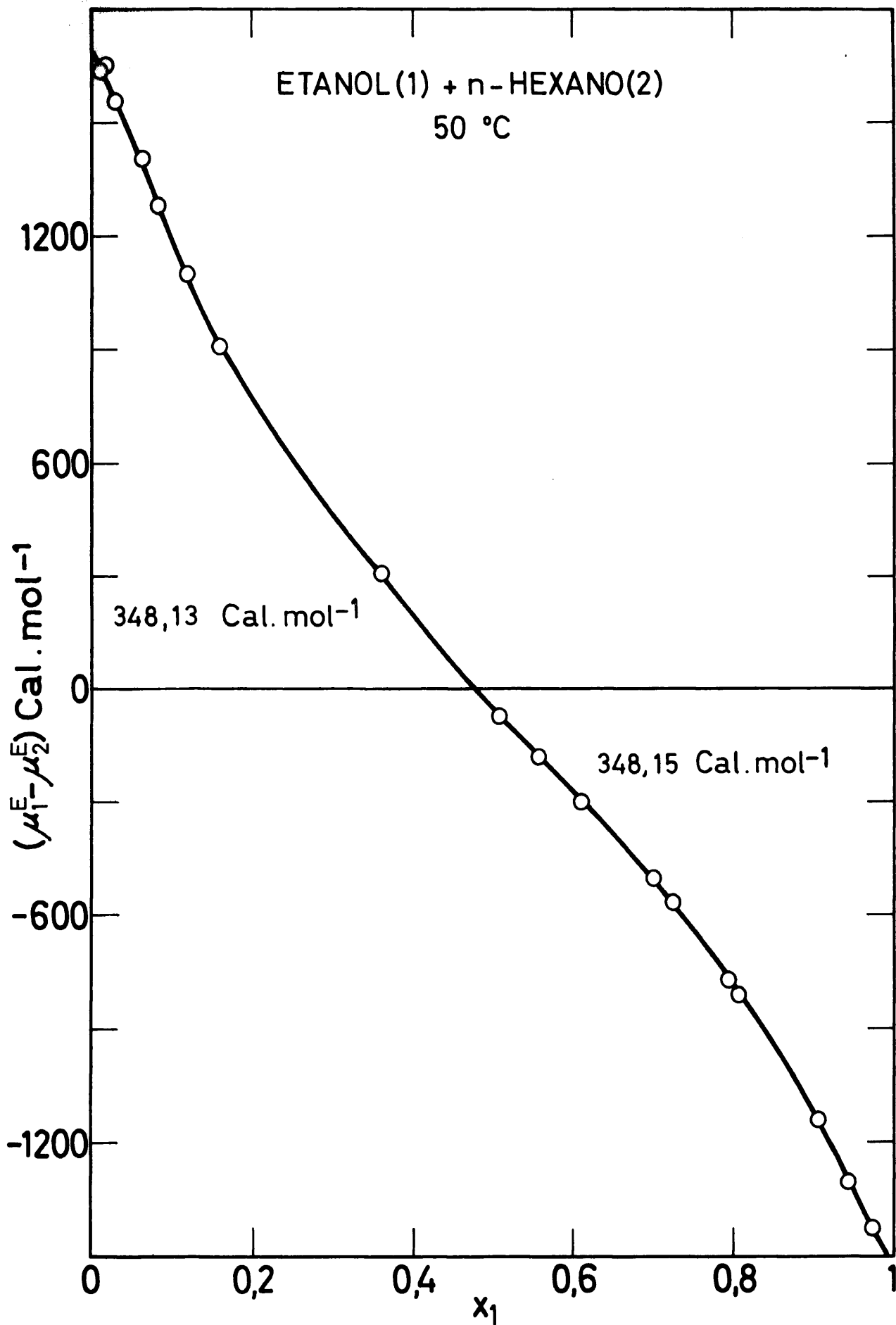


Fig. 6.2.

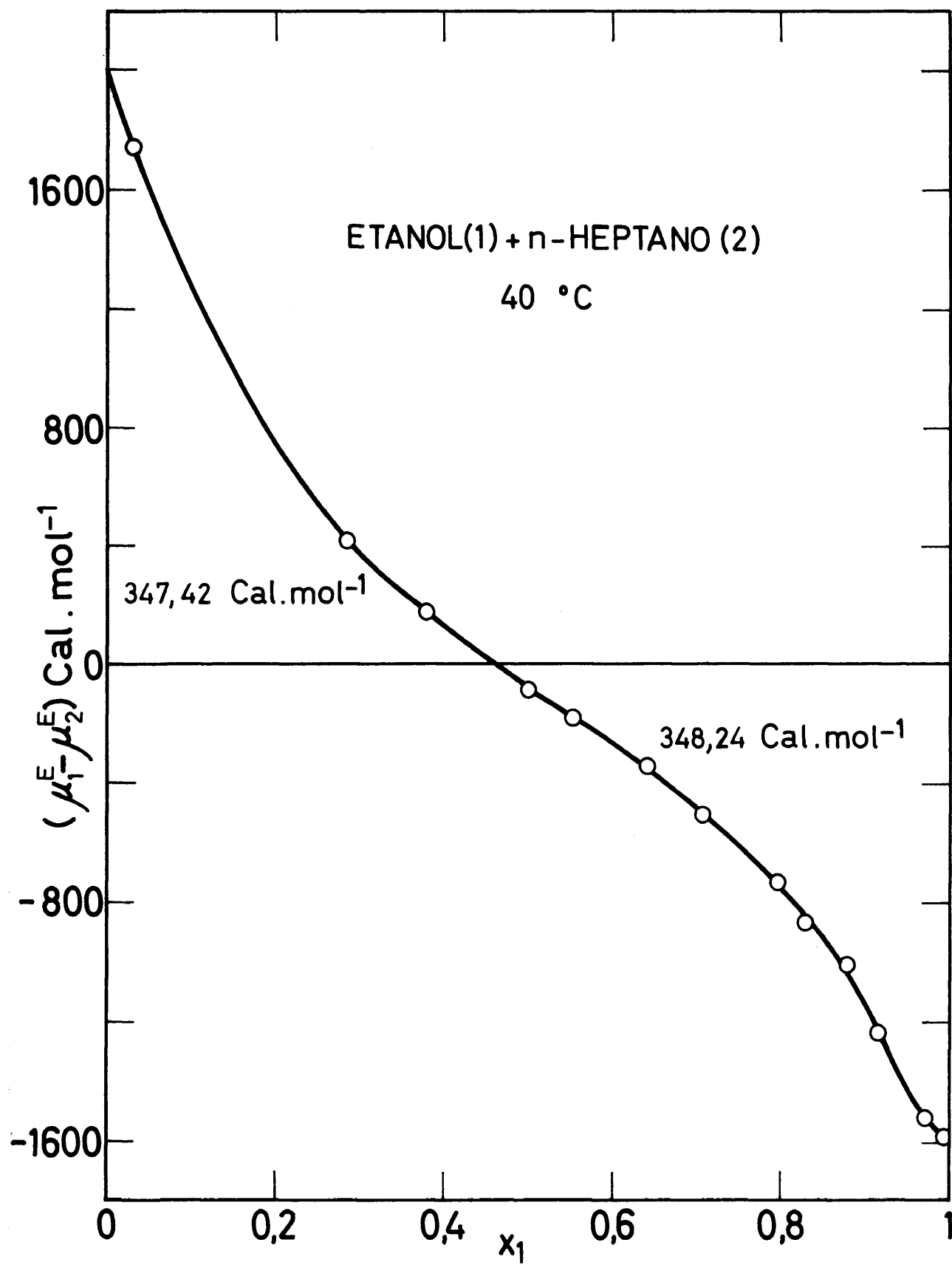


Fig. 6.3.

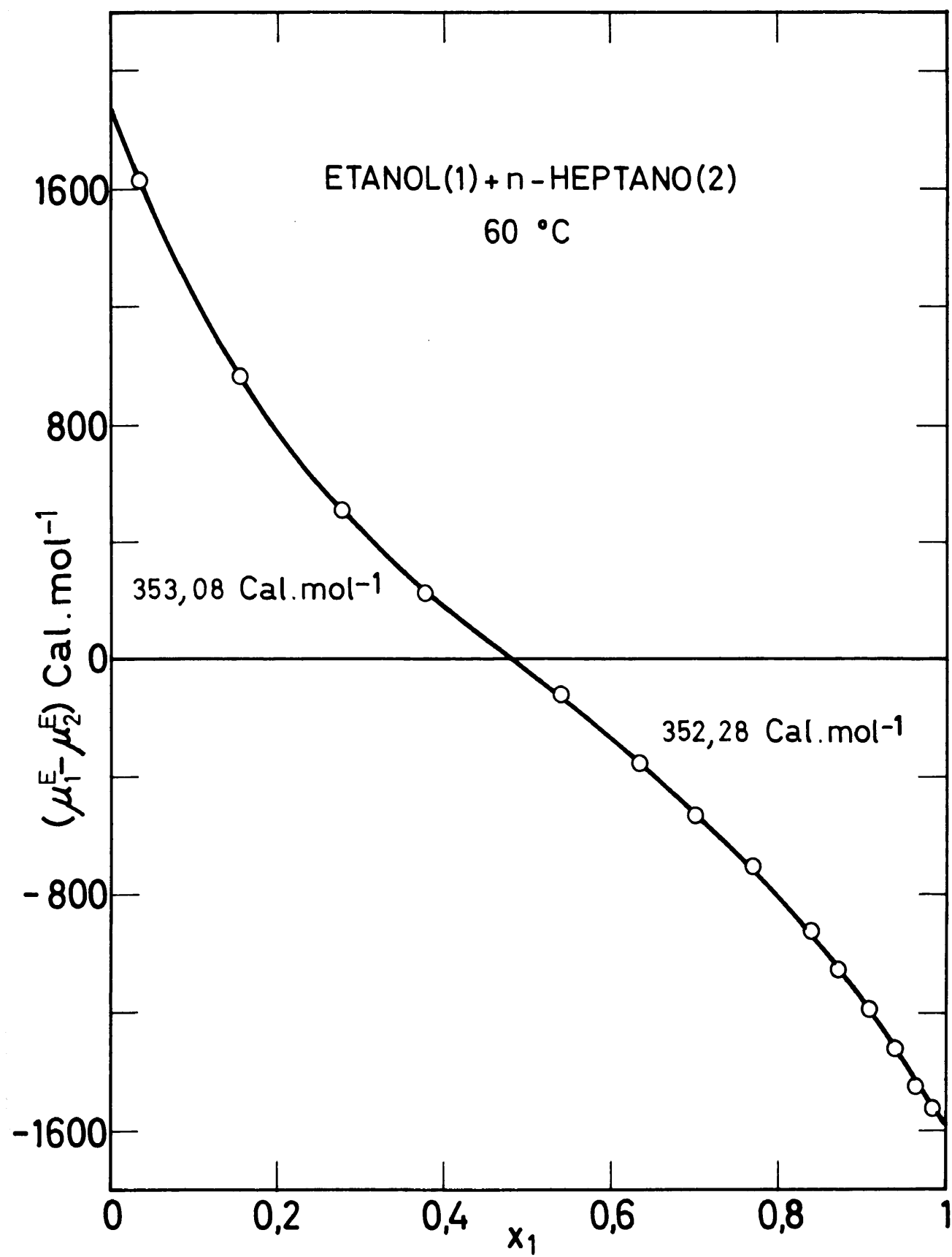


Fig. 6.4.

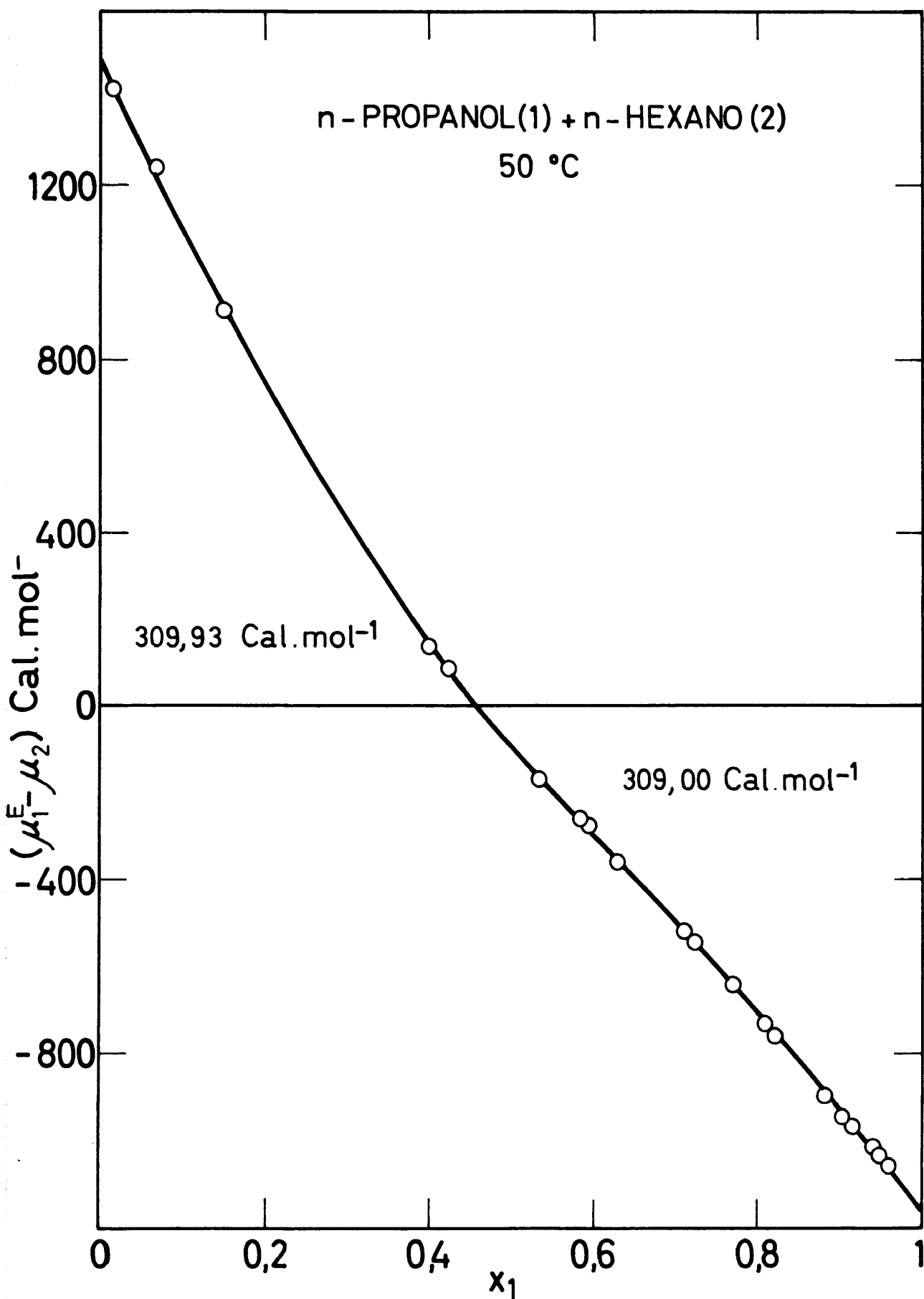


Fig. 6.5.

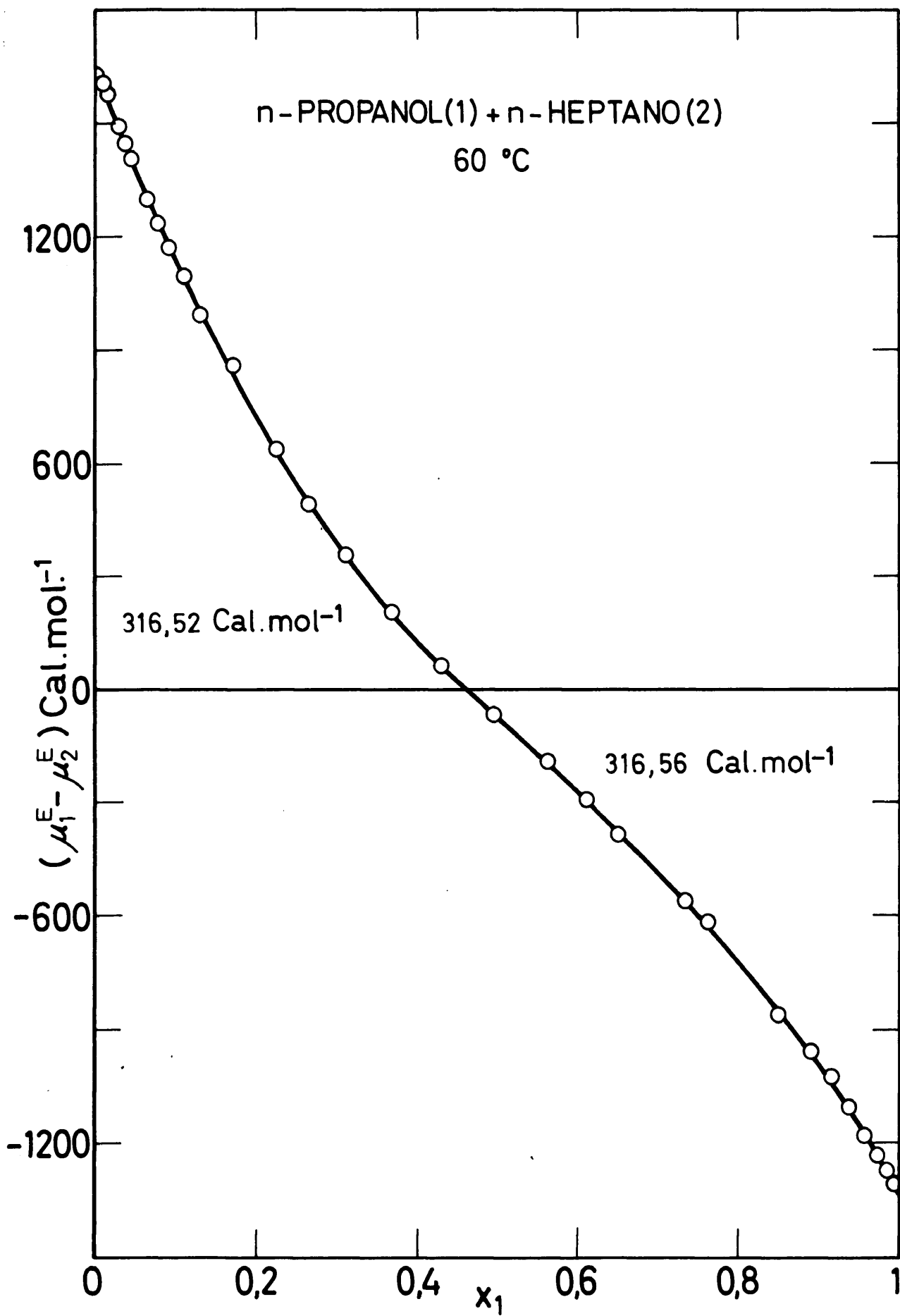


Fig. 6.6.

cumplirse, una expresión, la de Duhem-Margules:

$$(1 - x_2) \left( \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left( \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \right)_T = 0 \quad \{6.4\}$$

que relaciona la composición del líquido con la presión total o parciales.

Esto, en otras palabras, nos vá a servir para calcular una de las variables, en este caso  $y_1$ , a partir de valores de  $p$  y  $x$  y compararla con la determinada experimentalmente. La buena concordancia entre los valores  $y_1$  (calculada) e  $y_1$  (experimental) impone una prueba de consistencia.

El método a seguir esta basado en el de BARKER<sup>47</sup> y tiene el siguiente desarrollo:

La energía libre de exceso:

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E = x_1 x_2 \{a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 + \dots\} \quad \{6.5\}$$

puede expresarse por la ecuación 6.5 con la precisión que se desee con tal de elegir el suficiente número de términos.

Los potenciales de exceso tienen por expresión

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = RT \ln \left( \frac{p y_1}{p_1^o x_1} \right) + (p_1^o - p)(V_1^o - B_{11}) + p \delta_{12} y_2^2 \quad \{6.6\}$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = RT \ln \left( \frac{p y_2}{p_2^o x_2} \right) + (p_2^o - p)(V_2^o - B_{22}) + p \delta_{12} y_1^2 \quad \{6.7\}$$

De {6.6} y {6.7} se deduce:

$$p y_1 = p_1 x_1 \gamma_1 \exp \left\{ \frac{(p - p_1)(V_1 - B_{11})}{RT} - \frac{p \delta_{12} y_2^2}{RT} \right\} \quad \{6.8\}$$

$$p y_2 = p_2 x_2 \gamma_2 \exp \left\{ \frac{(p - p_2)(V_2 - B_{22})}{RT} - \frac{p \delta_{12} y_1^2}{RT} \right\} \quad \{6.9\}$$

Sumando:

$$P = \gamma_1 p_1' + \gamma_2 p_2' \quad \{6.10\}$$

donde

$$p_1' = x_1 p_1 \exp\left\{\frac{(p - p_1)(V_1 - B_{11})}{RT} - \frac{P\delta_{12}y_2^2}{RT}\right\} \quad \{6.11\}$$

$$p_2' = x_2 p_2 \exp\left\{\frac{(p - p_2)(V_2 - B_{22})}{RT} - \frac{P\delta_{12}y_2^2}{RT}\right\} \quad \{6.12\}$$

La ecuación {6.5} implica que

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A l_1 + B m_1 + C n_1 + \dots \\ \ln \gamma_2 &= A l_2 + B m_2 + C n_2 + \dots \end{aligned} \quad \{6.13\}$$

donde:

$$\begin{aligned} l_1 &= x_2^2 ; \quad m_1 = -x_2^2(1-4x_1) ; \quad n_1 = x_2^2(1-8x_1+12x_1^2) \\ l_2 &= x_1^2 ; \quad m_2 = +x_1^2(1-4x_2) ; \quad n_2 = x_1^2(1-8x_2+12x_2^2) \end{aligned} \quad \{6.14\}$$

y:

$$A = \frac{a}{RT} \quad B = \frac{b}{RT} \quad C = \frac{c}{RT} \quad \{6.15\}$$

Los valores de A, B y C se determinan por un proceso de sucesivas aproximaciones. La primera consiste en suponer que la solución se comporta como si fuese regular, es decir B=0; C=0 y despreciar las correcciones por no idealidad de la fase vapor. Entonces A viene dada por

$$A = 4 \ln \frac{2p^*}{p_1 + p_2}$$

donde  $p^*$  es la presión de vapor de la mezcla cuando  $x_1 = x_2 = 1/2$  y que se puede estimar gráficamente del diagrama (p,x). Utilizando este valor de A se calculan, aproximadamente las concentraciones en la fase vapor y que son lo suficiente aproximadas para utilizarlas en el término de corrección  $P\delta_{12}y^2/RT$  de las ecuaciones {6.11} y {6.12}.



Se calculan  $p_1'$  y  $p_2'$  para los valores experimentales de composición del líquido. Utilizando la primera aproximación de A se calculan  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  por las ecuaciones {6.13}, P por {6.10}, los residuos  $\Delta p = p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}}$  y las derivadas:

$$\begin{aligned} dP/dA &= l_1 \gamma_1 p_1' + l_2 \gamma_2 p_2' \\ dP/dB &= m_1 \gamma_1 p_1' + m_2 \gamma_2 p_2' \\ dP/dC &= n_1 \gamma_1 p_1' + n_2 \gamma_2 p_2' \end{aligned} \quad \{6.16\}$$

Se determinan las ecuaciones de A, B y C,  $\delta A$ ,  $\delta B$  y  $\delta C$  que hacen tender a cero los residuos  $\Delta p$  ajustando por mínimos cuadrados la ecuación

$$(dP/dA)\delta A + (dP/dB)\delta B + (dP/dC)\delta C = \Delta p \quad \{6.17\}$$

esto es, se resuelve el sistema:

$$\begin{aligned} \delta A \sum (dP/dA)^2 + \delta B \sum (dP/dA)(dP/dB) + \delta C \sum (dP/dA)(dP/dC) &= \sum \Delta p (dP/dA) \\ \delta A \sum (dP/dA)(dP/dB) + \delta B \sum (dP/dB)^2 + \delta C \sum (dP/dB)(dP/dC) &= \sum \Delta p (dP/dB) \\ \delta A \sum (dP/dA)(dP/dC) + \delta B \sum (dP/dB)(dP/dC) + \delta C \sum (dP/dC)^2 &= \sum \Delta p (dP/dC) \end{aligned} \quad \{6.18\}$$

Las sumas se extienden a todos los valores experimentales. Sumando las variaciones a los valores de A, B y C, se obtienen nuevas constantes. Se procede así, sucesivas veces hasta que los valores de A, B y C no cambian de forma significativa.

En la práctica el cálculo se programó en FORTRAN utilizando un método de sucesivas iteraciones y se operó en una IBM-7070.

En la Tabla 6.2 pueden verse los valores de a, b y c obtenidos por este método para los sistemas por nosotros medidos así como por SMITH y KUDRIAVTSEVA.

Así mismo, en las Tablas 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9 pueden verse los residuos  $\Delta p$ , las  $\Delta y = y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}$  y las

$$\Delta G^E = G_{\text{exp}}^E - G_{\text{cal}}^E$$

Como ahí se demuestra, la concordancia de nuestras medidas es francamente aceptable. No así las de SMYTH y KUDRIAVTSEVA.

TABLA 6.2

$$G^E = x_1 x_2 \{a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2\}$$

Sistemas	t	a	b	c	Bibliografía
	°C	cal.mol <sup>-1</sup>			
Benceno(1)	69,98	245,72	15,58	-	Scatchard <sup>5</sup>
Ciclohexano(2)	70,00	245,49	15,36	-	Este trabajo
Etanol(1)	35,00	1352,99	-167,49	237,77	Kudriavtseva <sup>44</sup>
	45,00	1384,92	-77,68	359,46	"
n-Hexano(2)	55,00	1382,84	-120,46	207,11	"
	50,00	1387,81	-97,38	243,84	Este trabajo
Etanol(1)	30,00	1343,52	-36,47	127,76	Smyth <sup>5</sup>
	50,00	1378,41	-82,81	251,63	"
n-Heptano(2)	40,00	1395,25	-150,32	428,47	Este trabajo
	60,00	1411,66	-114,30	307,62	"
n-Propanol(1)	50,00	1231,83	-184,42	131,52	Este trabajo
n-Hexano(2)					
n-Propanol(1)					
n-Heptano(2)	60,00	1260,84	-155,47	236,24	Este trabajo

TABLA 6.3  
Benceno(1)+Ciclohexano(2), 70°C

$x_1$	$\Delta p$	$\Delta y$	$\Delta G^E$
	mm Hg		cal/mol
0,1398	0,38	0,0021	0,08
0,2309	0,63	0,0009	0,61
0,3150	0,88	-0,0011	1,12
0,3936	0,24	-0,0008	0,33
0,4411	-0,71	0,0019	-0,90
0,5004	-0,92	0,0014	-1,07
0,5485	-0,65	-0,0079	-0,89
0,5963	-0,77	-0,0089	-1,27
0,6650	0,44	0,0026	0,67
0,7949	-0,17	0,0007	-0,11
0,8614	1,25	0,0006	1,56
0,9432	1,19	-0,0002	1,40
$\sigma$	0,76	0,0037	0,96

TABLA 6.4  
Etanol(1)+n-Hexano(2), 50°C

$x_1$	$\Delta p$	$\Delta y$	$\Delta G^E$
	mm Hg		cal/mol
0,0107	-0,73	-0,0031	0,77
0,0153	0,49	-0,0002	0,86
0,0287	-0,10	-0,0009	0,42
0,0604	0,62	0,0022	-0,59
0,1227	0,34	0,0004	0,18
0,0851	-1,05	0,0005	-1,60
0,1675	0,37	-0,0002	0,50
0,3563	0,25	-0,0001	0,28
0,5089	-0,47	-0,0006	-0,85
0,5526	-0,22	-0,0009	-0,77
0,6108	0,35	0,0015	1,52
0,7008	-0,17	-0,0013	-1,39
0,7252	-0,00	0,0006	0,54
0,7898	-0,23	-0,0018	-2,25
0,8053	0,73	-0,0006	0,28
0,9052	-1,82	0,0005	-2,13
0,9461	2,57	-0,0045	-0,21
0,9773	-1,56	0,0024	-1,37
$\sigma$	0,94	0,0017	1,11

TABLA 6.5  
Etanol(1) + n-Hexano (2)  
Kudriavtseva<sup>44</sup>

t	x <sub>1</sub>	Δp	Δy	ΔG <sup>E</sup>
		mm Hg		cal/mol
35°C	0,0940	1,90	-0,0118	10,14
	0,1985	0,08	-0,0263	6,43
	0,3050	0,89	-0,0189	0,03
	0,4020	-1,27	-0,0131	-7,74
	0,5049	-2,56	-0,0102	-12,25
	0,6082	-0,84	-0,0126	-13,67
	0,7025	1,00	-0,0176	-18,12
	0,8067	1,51	-0,0076	-6,13
	0,9052	-1,11	-0,0063	-10,58
	σ	1,41	0,0150	10,64
45°C	0,0964	-0,85	0,0037	-3,37
	0,1991	-0,42	-0,0120	3,06
	0,3030	-2,55	-0,0082	-3,53
	0,4016	-1,32	-0,0120	-5,17
	0,5040	1,44	-0,0256	-12,10
	0,6049	5,72	-0,0395	-23,58
	0,7015	2,71	-0,0332	-29,03
	0,8032	-8,29	-0,0221	-38,43
	0,9037	3,60	0,0433	55,50
	σ	3,84	0,0259	26,17
55°C	0,0988	5,24	0,0136	-3,25
	0,2997	-4,33	-0,0191	-2,48
	0,3010	-2,92	-0,0152	-1,43
	0,4005	-3,07	-0,0140	-5,62
	0,5020	-2,30	-0,0156	-9,49
	0,6016	1,86	-0,0233	-15,03
	0,7005	2,72	-0,0346	-30,33
	0,8017	1,31	-0,0281	-29,39
	0,9022	-0,69	-0,0107	-12,18
	σ	3,03	0,0207	15,98

TABLA 6.6  
Etanol(1)+n-Heptano(2)

t	$x_1$	$\Delta p$	$\Delta y$	$\Delta G^E$
		mm Hg		cal/mol
40°C	0,0277	0,00	-0,0016	1,60
	0,2905	0,02	-0,0091	5,66
	0,3809	-0,21	0,0003	-0,80
	0,5052	-0,52	-0,0000	-1,64
	0,5565	-0,03	0,0011	-0,15
	0,6413	0,06	0,0030	0,54
	0,7055	0,56	-0,0028	1,04
	0,7943	0,35	0,0022	2,11
	0,8357	-0,40	0,0037	0,66
	0,8802	0,10	0,0029	2,10
	0,9191	0,29	0,0000	1,00
	0,9724	-0,40	-0,0029	-3,45
	0,9949	-0,19	0,0038	1,39
	$\sigma$	0,31	0,0034	2,21
60°C	0,0302	0,65	-0,0036	4,80
	0,1564	-1,11	-0,0039	2,81
	0,2817	-1,22	0,0011	-2,59
	0,3835	0,87	0,0017	0,28
	0,5405	0,63	0,0080	-0,71
	0,6356	1,25	0,0001	1,70
	0,7060	0,60	-0,0004	0,74
	0,7719	0,34	-0,0005	0,31
	0,8390	0,29	-0,0009	-0,01
	0,8750	-0,41	-0,0019	-1,63
	0,9116	-0,91	0,0007	-0,92
	0,9401	0,59	0,0009	1,45
	0,9672	-1,22	0,0003	-1,80
	0,9847	-0,45	0,0016	0,15
	$\sigma$	0,82	0,0027	1,90

TABLA 6.7  
Etanol(1)+n-Heptano(2)  
Smith<sup>45</sup>

t	$x_1$	$\Delta p$	$\Delta y$	$\Delta G^E$
		mm Hg		cal/mol
30°C	0,0400	-7,70	-0,0604	-10,53
	0,0684	5,74	-0,0453	72,96
	0,1236	1,70	-0,0146	22,65
	0,2803	-1,80	-0,0296	10,27
	0,3342	-1,76	-0,0279	5,92
	0,5151	0,19	-0,0150	2,48
	0,5934	0,19	0,0030	1,16
	0,7174	0,33	0,0092	4,81
	0,7687	0,44	0,0136	8,30
	0,8154	0,13	0,0289	15,50
	0,8550	0,12	0,0239	14,34
	0,8902	0,59	0,0585	37,01
	0,9173	-0,11	0,1371	70,47
	0,9545	-0,25	0,1227	61,76
	0,9913	-0,29	0,0060	1,14
	$\sigma$	2,61	0,0558	33,45
50°C	0,0514	0,46	0,0496	-51,49
	0,1180	-0,66	-0,0013	-0,07
	0,3022	-0,03	0,0004	-0,35
	0,4382	1,47	-0,0016	3,66
	0,5862	-0,28	-0,0088	-0,31
	0,6646	-1,73	-0,0070	-4,60
	0,7327	1,38	-0,0129	-1,10
	0,7720	0,50	-0,0092	-2,51
	0,8230	0,23	-0,0031	-1,00
	0,8788	-2,45	0,0677	28,63
	0,9274	1,17	0,1686	74,17
	0,9769	0,43	0,0388	22,88
	$\sigma$	1,14	0,0558	28,19

TABLA 6.8

n-Propanol(1)+n-Hexano(2), 50°C

$x_1$	$\Delta p$	$\Delta y$	$\Delta G^E$
	mm Hg		cal/mol
0,0175	-0,40	-0,0022	0,16
0,0675	0,12	0,0006	0,04
0,1503	0,01	0,0017	0,06
0,3997	0,21	-0,0005	-0,25
0,4213	0,22	-0,0000	0,27
0,5387	0,32	0,0011	2,36
0,5822	-0,31	0,0008	0,94
0,5875	-0,38	-0,0001	-0,78
0,6302	-0,45	0,0014	1,89
0,7076	0,06	-0,0002	-0,34
0,7205	0,32	0,0009	2,41
0,7673	-0,06	-0,0001	-0,26
0,8102	0,25	0,0000	0,49
0,8198	-0,26	0,0004	0,35
0,8825	0,21	-0,0011	-1,46
0,9024	-0,10	0,0004	0,46
0,9152	0,48	-0,0013	-0,73
0,9394	-0,52	0,0003	-1,20
0,9472	-0,67	-0,0000	-2,21
0,9574	-0,00	0,0001	0,10
$\sigma$	0,32	0,0009	1,15

TABLA 6.9  
n-Propanol(1)+n-Heptano(2), 60°C

$x_1$	$\Delta p$	$\Delta y$	$\Delta G^E$
	mm Hg		cal/mol
0,0048	-0,32	0,0002	-1,06
0,0087	-0,58	0,0005	-2,01
0,0156	0,34	0,0007	0,49
0,0294	-0,06	0,0007	-0,66
0,0372	-0,53	0,0007	-1,83
0,0456	0,27	-0,0011	1,44
0,0631	0,80	-0,0037	4,44
0,0782	-0,53	0,0007	-1,69
0,0906	0,25	-0,0025	2,25
0,1088	-0,75	0,0006	-2,08
0,1326	0,72	0,0018	0,56
0,1649	0,58	0,0022	0,16
0,2237	-0,19	0,0004	-0,57
0,2644	-0,41	-0,0047	0,34
0,3134	-0,04	-0,0010	0,06
0,3682	-0,18	-0,0003	-0,40
0,4347	-0,65	0,0003	-1,39
0,4942	-0,24	0,0001	-0,52
0,5591	0,16	0,0015	0,99
0,6101	-0,20	-0,0003	-0,60
0,6538	0,42	-0,0039	-1,36
0,7386	0,27	0,0008	1,20
0,7615	-0,27	0,0006	-0,23
0,8534	0,49	-0,0050	-2,95
0,8909	0,25	0,0009	1,48
0,9163	-0,47	0,0044	2,25
0,9345	-0,36	0,0001	-0,99
0,9587	0,33	0,0013	2,08
0,9734	-0,18	0,0016	0,49
0,9958	0,64	0,0031	4,56
0,9901	0,02	-0,0000	0,05
$\sigma$	0,43	0,0021	1,74



## 7.- TERMODINAMICA ESTADISTICA DE SISTEMAS FORMADOS POR n-ALCANO + n-ALCOHOL

### 7.1.- Introducción

Aunque las medidas de la función Gibbs de exceso en sistemas formados por n-alcano y n-alcohol no son muy numerosas, sin embargo vamos a intentar en el presente capítulo buscar una interpretación teórica a tales medidas basandonos en la teoría estadística de red.

Con ayuda de la Termodinámica Estadística se demuestra que la energía libre de Helmholtz y la función de partición están relacionadas por

$$F = -kT \ln z \quad \{7.1\}$$

siendo  $z$  la función de partición del sistema igual a

$$z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad \{7.2\}$$

donde  $g_i$  es el número de distribuciones o factor peso y  $E_i$  la energía de tales distribuciones.

En el caso en que los diferentes grados de libertad del sistema se puedan considerar independientes entresi, entonces la energía del sistema se puede expresar como una suma de energías cada una debida a un grado de libertad y por consiguiente la función de partición se puede factorizar en un producto de funciones de partición cada una relacionada con un grado de libertad.

En todo el tratamiento que se hace en esta Memoria los grados de libertad traslacionales se consideran independientes de los otros grados de libertad, que llamaremos internos, por lo que

$$z = z_{\text{int}} \cdot z_{\text{tr}} \quad \{7.3\}$$

donde la función de partición interna se refiere a todos los grados de libertad internos, incluidas las rotaciones y la función de partición traslacional,  $z_{tr}$ , se refiere al movimiento del centro de gravedad de la molécula. La fórmula {7.3} es una aproximación esencial en el tratamiento de mezclas. Dicha fórmula implica que los grados de libertad rotacionales en la mezcla son los mismos que en las sustancias puras, por lo que la energía libre de mezcla viene determinada únicamente por  $z_{tr}$ , puesto que al comparar la mezcla con las sustancias puras todas las contribuciones que provengan de  $z_{int}$  se anulan.

La parte de  $z_{tr}$  que depende solo de la energía potencial  $U$  es lo que se llama función de partición configuracional, y es la que determina únicamente la función de mezcla y la representaremos por  $z_c$ , viniendo definida por

$$z_c = \sum_i g_i e^{-U_i/kT} \quad \{7.4\}$$

y

$$F_c = - kT \ln z_c \quad \{7.5\}$$

## 7.2.- Suposiciones básicas del modelo de red

a) Supondremos que el movimiento de las moléculas se reduce simplemente a oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio. Esto es cierto para sólidos pero solo una aproximación para líquidos. Sin embargo, el análisis de Rayos X ha demostrado que la estructura de un líquido es más parecida a la de un sólido que a la de un gas, y la estructura que aceptaremos para un líquido será llamada cuasi-cristalina. Mientras que en un cristal cada molécula está rodeada de un número definido e invariable de moléculas, en un líquido este número no es bien definido. No obstante, a temperaturas bastante por debajo de la crítica el número de moléculas más cercanas a una dada tiene un valor medio bien definido y aunque hay fluctuaciones

alrededor de esta medida dichas fluctuaciones son pequeñas. Esto quiere decir que en los líquidos hay orden local o de corto alcance en contraposición al orden de largo alcance que existe en los sólidos. Las fluctuaciones en las distancias entre moléculas próximas en un líquido aumentan rápidamente en las cercanías del punto crítico, donde el modelo de red deja de ser válido.

b) Supondremos que la función de partición se puede factorizar. La función de partición interna es independiente del volumen y la energía libre de mezcla depende únicamente de la función de partición configuracional que contiene la energía potencial. Usaremos además la simplificación de que  $U$  se puede separar en dos términos independientes. Uno es igual a la energía del sistema cuando cada molécula está en la posición de equilibrio en un punto de la red, y le llamaremos energía de red. El segundo es la contribución del movimiento de las moléculas alrededor de sus puntos de red.

c) Se considera que la red es rígida, y por tanto no tendremos en cuenta cambios en las distancias intermoleculares debidos a cambios en composición. Esto quiere decir que el volumen de mezcla es cero

$$V^E = V^M = 0$$

d) Cada molécula ocupa cierto número de sitios en la red. Llamaremos a una molécula que ocupa  $r$  sitios un r-mero. Cada  $r$ -mero se divide en  $r$  elementos o submoléculas cada una de las cuales ocupa un sitio en la cuasi-red. Supondremos que la energía potencial se puede expresar como una suma de contribuciones entre los pares de elementos más próximos cada uno de los cuales ocupa un sitio en la red. En otras palabras, la energía se puede expresar como la suma de energías de todos los contactos entre elementos vecinos.

### 7.3.- $F^E$ para tres contactos y aproximación cero

La experiencia de otros casos demuestra que los resultados obtenidos a partir de la aproximación cero y los de la primera aproximación o aproximación cuasi-química difieren muy ligeramente, mientras que el tratamiento se complica bastante al pasar de una a otra; por eso nos limitaremos aquí a la aproximación cero.

Supongamos que  $N_i$  moléculas del  $r_i$ -mero y  $N_j$  moléculas del  $r_j$ -mero ocupan  $N = N_i + N_j$  sitios en una red de índice de coordinación  $z$ . Vamos a extender el tratamiento original<sup>49</sup> a tres clases de elementos, que designaremos por  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Cada especie molecular puede o no contener todas las clases de elementos. De los  $z q_i$  contactos de la molécula  $i$  supondremos que  $z q_i \alpha_i$  proceden de elementos  $a$ ,  $z q_i \beta_i$  de elementos  $b$  y  $z q_i \gamma_i$  de los elementos  $c$ , de forma que

$$z q_i = z q_i \alpha_i + z q_i \beta_i + z q_i \gamma_i \quad \{7.6\}$$

y, en consecuencia, es decir, por definición

$$\alpha_i + \beta_i + \gamma_i = 1 \quad \{7.7\}$$

Analogamente

$$z q_j = z q_j \alpha_j + z q_j \beta_j + z q_j \gamma_j \quad \{7.8\}$$

y

$$\alpha_j + \beta_j + \gamma_j = 1 \quad \{7.9\}$$

La relación entre  $q$  y  $r$  viene dada por<sup>49</sup>

$$z q_i = r_i (z - 2) + 2 \quad \{7.10\}$$

$$z q_j = r_j (z - 2) + 2 \quad \{7.11\}$$

y puesto que  $r$  es el número de elementos en que se divide cada molécula

$$r_i = r_i^a + r_i^b + r_i^c \quad \{7.12\}$$

$$r_j = r_j^a + r_j^b + r_j^c \quad \{7.13\}$$

donde  $r_i^a$  es el número de elementos de la clase  $a$  en la molécula  $i$  y análogamente los demás. Sustituyendo {7.12} y {7.13} en {7.10} y {7.11} se obtiene

$$zq_i = r_i^a(z-2) + r_i^b(z-2) + r_i^c(z-2) + 2 \quad \{7.14\}$$

$$zq_j = r_j^a(z-2) + r_j^b(z-2) + r_j^c(z-2) + 2 \quad \{7.15\}$$

o bien

$$\frac{r_i^a(z-2) + r_i^b(z-2) + r_i^c(z-2) + 2}{zq_i} = 1 \quad \{7.16\}$$

y

$$\frac{r_j^a(z-2) + r_j^b(z-2) + r_j^c(z-2) + 2}{zq_j} = 1 \quad \{7.17\}$$

que por comparación con {7.7} teniendo presente la {7.6}, se deduce que

$$\alpha_i = \frac{r_i^a(z-2) + 1}{zq_i} \quad \alpha_j = \frac{r_j^a(z-2) + 1}{zq_j} \quad \{7.18\}$$

$$\beta_i = \frac{r_i^b(z-2)}{zq_i} \quad \beta_j = \frac{r_j^b(z-2)}{zq_j} \quad \{7.19\}$$

$$\gamma_i = \frac{r_i^c(z-2) + 1}{zq_i} \quad \gamma_j = \frac{r_j^c(z-2) + 1}{zq_j} \quad \{7.20\}$$

Por otra parte, como cada molécula  $i$  tiene  $zq_i$  contactos y cada molécula  $j$  tiene  $zq_j$ , el número total de contactos  $Q$  será:

$$Q = \frac{1}{2}z(N_i q_i + N_j q_j) \quad \{7.21\}$$

en donde el factor  $1/2$  aparece al considerar que los contactos  $ab$  y  $ba$ ,  $bc$  y  $cb$ ,  $ac$  y  $ca$  son idénticos respectivamente. Introduciendo las siguientes abreviaciones:

$$\alpha = \frac{N_i q_i \alpha_i + N_j q_j \alpha_j}{N_i q_i + N_j q_j} \quad \{7.22\}$$

$$\beta = \frac{N_i q_i \beta_i + N_j q_j \beta_j}{N_i q_i + N_j q_j} \quad \{7.23\}$$

$$\gamma = \frac{N_i q_i \gamma_i + N_j q_j \gamma_j}{N_i q_i + N_j q_j} \quad \{7.24\}$$

se sigue que

$$\alpha + \beta + \gamma = 1$$

Llamando  $2w_{aa}/z$ ,  $2w_{bb}/z$ ,  $2w_{cc}/z$ , las contribuciones a la energía potencial de cada contacto  $aa$ ,  $bb$  y  $cc$  respectivamente, y definiendo los parámetros  $w_{ab}$ ,  $w_{ac}$  y  $w_{bc}$  tal que las contribuciones de los contactos  $ab$ ,  $ac$  y  $bc$  sean respectivamente

$$(w_{aa} + w_{bb} + w_{cb})/z \quad \{7.26\}$$

$$(w_{bb} + w_{cc} + w_{bc})/z \quad \{7.27\}$$

$$(w_{aa} + w_{cc} + w_{ac})/z \quad \{7.28\}$$

podremos construir la siguiente Tabla, que corresponderá a la distribución al azar de los contactos, ya que la aproximación cero admite que todas las configuraciones posibles del sistema

tienen la misma energía y, por tanto, que la mezcla transcurre al azar.

TABLA 7.1

Enumeración de los contactos y la energía por contacto

Clase de contacto	Número de contactos	Energía por contacto	Energía de todos los contactos
aa	$Q\alpha^2$	$2w_{aa}/z$	$2Q\alpha^2w_{aa}/z$
bb	$Q\beta^2$	$2w_{bb}/z$	$2Q\beta^2w_{bb}/z$
cc	$Q\gamma^2$	$2w_{cc}/z$	$2Q\gamma^2w_{cc}/z$
ab	$2Q\alpha\beta$	$(w_{aa} + w_{bb} + w_{ab})/z$	$2Q\alpha\beta(w_{aa} + w_{bb} + w_{ab})/z$
bc	$2Q\beta\gamma$	$(w_{bb} + w_{cc} + w_{bc})/z$	$2Q\beta\gamma(w_{bb} + w_{cc} + w_{bc})/z$
ac	$2Q\alpha\gamma$	$(w_{aa} + w_{cc} + w_{ac})/z$	$2Q\alpha\gamma(w_{aa} + w_{cc} + w_{ac})/z$

El número total de contactos será, pues:

$$Q(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + 2\alpha\beta + 2\beta\gamma + 2\alpha\gamma) = Q(\alpha + \beta + \gamma)^2 = Q$$

y la energía configuracional total de todos los contactos será:

$$U_c = \frac{2Q}{z} \{w_{aa}\alpha(\alpha + \beta + \gamma) + w_{bb}\beta(\alpha + \beta + \gamma) + w_{cc}\gamma(\alpha + \beta + \gamma) + w_{ab}\alpha\beta + w_{bc}\beta\gamma + w_{ac}\alpha\gamma\}$$

$$U_c = \frac{2Q}{z} (\alpha w_{aa} + \beta w_{bb} + \gamma w_{cc} + \alpha\beta w_{ab} + \beta\gamma w_{ac} + \alpha\gamma w_{ac}) \quad \{7.29\}$$

De acuerdo con {7.4}, la función de partición configuracional valdrá:

$$z_c = \sum_y \sum_s \sum_t g(N_i, N_j, y, s, t) \exp \left\{ - \frac{2Q}{zkT} (\alpha w_{aa} + \beta w_{bb} + \gamma w_{cc} + \alpha \beta w_{ab} + \right. \\ \left. + \beta \gamma w_{ac} + \alpha \gamma w_{ac}) \right\} \quad \{7.30\}$$

siendo  $g(N_i, N_j, y, s, t)$  el número de configuraciones del sistema para valores dados de  $N_i, N_j$ , también conocido como factor combinatorial. Para una mezcla al azar

$$\begin{aligned} y &= \alpha \beta \\ s &= \beta \gamma \\ t &= \alpha \gamma \end{aligned} \quad \{7.31\}$$

Operando como en el caso de dos contactos, se obtiene para  $z_c$

$$z_c = \left( \frac{\rho_i}{\sigma_i} \right)^{N_i} \left( \frac{\rho_j}{\sigma_j} \right)^{N_j} \frac{(r_i N_i + r_j N_j)!}{N_i! N_j!} \left\{ \frac{(q_i N_i + q_j N_j)!}{(r_i N_i + r_j N_j)!} \right\}^{z/2} \cdot \exp \left\{ - \frac{2Q}{zkT} (\alpha w_{aa} + \beta w_{bb} + \gamma w_{cc} + \alpha \beta w_{ab} + \beta \gamma w_{bc} + \alpha \gamma w_{ac}) \right\} \quad \{7.32\}$$

donde  $\rho_i$  es el número de orientaciones de la molécula  $i$  cuando uno de sus elementos se ha fijado y  $\sigma_i$  el número de simetría del grupo de sitios.

Teniendo en cuenta la {7.1} y después de laboriosas operaciones se obtiene finalmente para  $F^E$  la expresión

$$\begin{aligned} F^E/R &= T \left\{ x_i \left( \ln R_i + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{Q_i}{R_i} \right) + x_j \left( \ln R_j + \frac{z}{2} q_j \ln \frac{Q_j}{R_j} \right) \right\} + \\ &+ x_i x_j \frac{q_i q_j}{x_i q_i + x_j q_j} \left\{ (\alpha_i - \alpha_j)(\beta_j - \beta_i) \frac{w_{ab}}{k} + \right. \\ &+ (\beta_i - \beta_j)(\gamma_j - \gamma_i) \frac{w_{bc}}{k} + (\alpha_i - \alpha_j)(\gamma_j - \gamma_i) \frac{w_{ac}}{k} \left. \right\} \quad \{7.33\} \end{aligned}$$



donde

$$R_i = \frac{r_i}{x_i r_i + x_j r_j} \quad \{7.34\}$$

$$Q_i = \frac{q_i}{x_i q_i + x_j q_j} \quad \{7.35\}$$

definiendose análogamente  $R_j$  y  $Q_j$ .

La fórmula {7.33} es general y de ella se puede obtener el valor de  $F^E$  en el caso de que existan dos elementos a y b y una sola clase de contacto, en cuyo caso  $w_{ab} = w$ ,  $w_{bc} = 0$  y  $w_{ac} = 0$ , obteniendose finalmente

$$\begin{aligned} \frac{F^E}{R} = T \{ & x_i (\ln R_i + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{Q_i}{R_i}) + x_j (\ln R_j + \frac{z}{2} q_j \ln \frac{Q_j}{R_j}) \} \\ & + x_i x_j \frac{q_i q_j}{x_i q_i + x_j q_j} (\alpha_i - \alpha_j)^2 \frac{w}{k} \end{aligned} \quad \{7.36\}$$

La expresión anterior fué obtenida por Guggenheim<sup>49</sup>.

#### 7.4.- Procesos de mezcla

Hemos de tener en cuenta que la magnitud de exceso que da la teoría es  $F^E$ , mientras que la magnitud experimental es la  $G^E$ . La primera es a volumen constante mientras que la segunda lo es a presión constante. Con objeto de poder comparar ambas magnitudes es necesario admitir unos procesos de mezcla que relacionen la función Helmholtz  $F^E$ , a una temperatura, composición y volumen dados con la función de Gibbs  $G^E$  a la misma temperatura y composición, pero a determinada presión. Diaz Peña<sup>50</sup> ha derivado estas funciones para diversos tipos de procesos de mezcla.

Para el caso de moléculas de diferente tamaño la relación entre  $F^E$  y  $G^E$  es la siguiente<sup>50</sup> :

$$\begin{aligned}
 F^E - G^E = & (x^{-1})^0 (V^0 - rV^*) \sum_{n=1} \frac{1}{n(n+1)} \left( \frac{V^0 - rV^*}{V^0} \right)^n - \\
 & - x_1 (x_1^{-1})^0 (V_1^0 - r_1 V^*) \sum_{n=1} \frac{1}{n(n+1)} \left( \frac{V_1^0 - r_1 V^*}{V_1^0} \right)^n - \\
 & - x_2 (x_2^{-1})^0 (V_2^0 - r_2 V^*) \sum_{n=1} \frac{1}{n(n+1)} \left( \frac{V_2^0 - r_2 V^*}{V_2^0} \right)^n \quad \{7.37\}
 \end{aligned}$$

donde el superíndice <sup>0</sup> se refiere al estado standard, generalmente 1 atm,  $x$  es la compresibilidad,  $V$  el volumen molar,  $r$  el número de elementos en que se divide la molécula definido por

$$r = x_1 r_1 + x_2 r_2$$

y  $r_i$  el número de elementos en que se divide la molécula  $i$ , cada uno de los cuales ocupa un sitio en la red.  $V^*$  es el volumen por elemento que se elige arbitrariamente, con la condición de que no aparezcan presiones negativas. El subíndice 1 se refiere a la especie 1 y el 2 a la 2.

Para poder aplicar {7.37} se necesitaría el conocimiento de la compresibilidad de dichos sistemas, dato del que carecemos por el momento. No obstante la diferencia entre  $F^E$  y  $G^E$  suele ser pequeña en los sistemas a los que se ha aplicado la {7.37} como al  $n$ -hexano +  $n$ -hexadecano<sup>51</sup>, por lo que supondremos que en los sistemas a estudiar

$$F^E \approx G^E \quad \{7.38\}$$

### 7.5.- Tipos de elementos

Con objeto de calcular  $F^E$  mediante {7.36} podemos hacer diversas suposiciones:

a) respecto a los elementos,  $r$ , en que pueden dividirse las moléculas.

b) respecto a los valores que puede tomar  $z$ .

En cuanto a los elementos en que pueden dividirse las moléculas hemos considerado dos casos, según que los elementos sean los grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{OH}$  o bien  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ , en cuyo caso cada uno de estos grupos ocupa un sitio en la cuasi-red. El número de elementos para cada una de las moléculas estudiadas viene dado en las Tablas 7.2 y 7.3.

TABLA 7.2

Valores de  $r^a$ ,  $r^b$  y  $r^c$  para los contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$

Sustancia	a $\text{CH}_3$	b $\text{CH}_2$	c $\text{OH}$
Etanol	1	1	1
n-Propanol	1	2	1
n-Hexano	2	4	0
n-Heptano	2	5	0
n-Hexadecano	2	14	0

TABLA 7.3

Valores de  $r^a$ ,  $r^b$ ,  $r^c$  para los contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2-\text{OH}$

Sustancia	a $\text{CH}_3$	b $\text{CH}_2-\text{CH}_2$	c $\text{CH}_2-\text{OH}$
Etanol	1	0	1
n-Propanol	1	1/2	1
n-Hexano	2	2	0
n-Heptano	2	2,5	0
n-Hexadecano	2	7	0

En cuanto a los valores que puede tomar  $z$  se han ensayado en cada uno de los casos los valores de  $z + 4, 8$  y  $12$ , aunque como veremos más adelante la influencia de  $z$  es pequeña.

#### 7.6.- Cálculo de $w_{ab}$

La primera etapa para el cálculo de  $F^E$  mediante {7.33} es el conocimiento de las diferentes energías de intercambio,  $w_{ab}$ ,  $w_{ac}$  y  $w_{bc}$ . Puesto que hay tres incógnitas y una sola ecuación hemos de hacer ciertas suposiciones para poder seguir adelante.

$$1) w_{ac} = w_{bc} = w$$

2)  $w_{ab}$  se calcula para un sistema en el que no haya grupos OH, por ejemplo el n-Hexano + n-Hexadecano.

McGlasham y Williamson<sup>52</sup> han medido entre 20 y 60°C la  $G^E$  del sistema n-Hexano + n-Hexadecano. Por aplicación de la {7.36} y los valores de  $r_i$  dados en las Tablas 7.3 y 7.4 se han calculado para fracciones molares de 0,1 en 0,1 los diferentes valores de  $w_{ab}/k$  que se encuentran dados en las Tablas 7.4 y 7.5 para las dos clases de contactos que estamos estudiando y los tres valores de  $z$ .

En las figuras 7.1 y 7.2 se han representado dichos valores para  $z=8$ , ya que como puede verse en las Tablas 7.4 y 7.5 la variación de  $z$  es pequeña.

En contra de lo que cabía esperar según la teoría hay una variación de  $w_{ab}/k$  con la fracción molar y con la temperatura, no obstante el segundo caso se asemeja más a la realidad como puede verse en la figura 7.2.

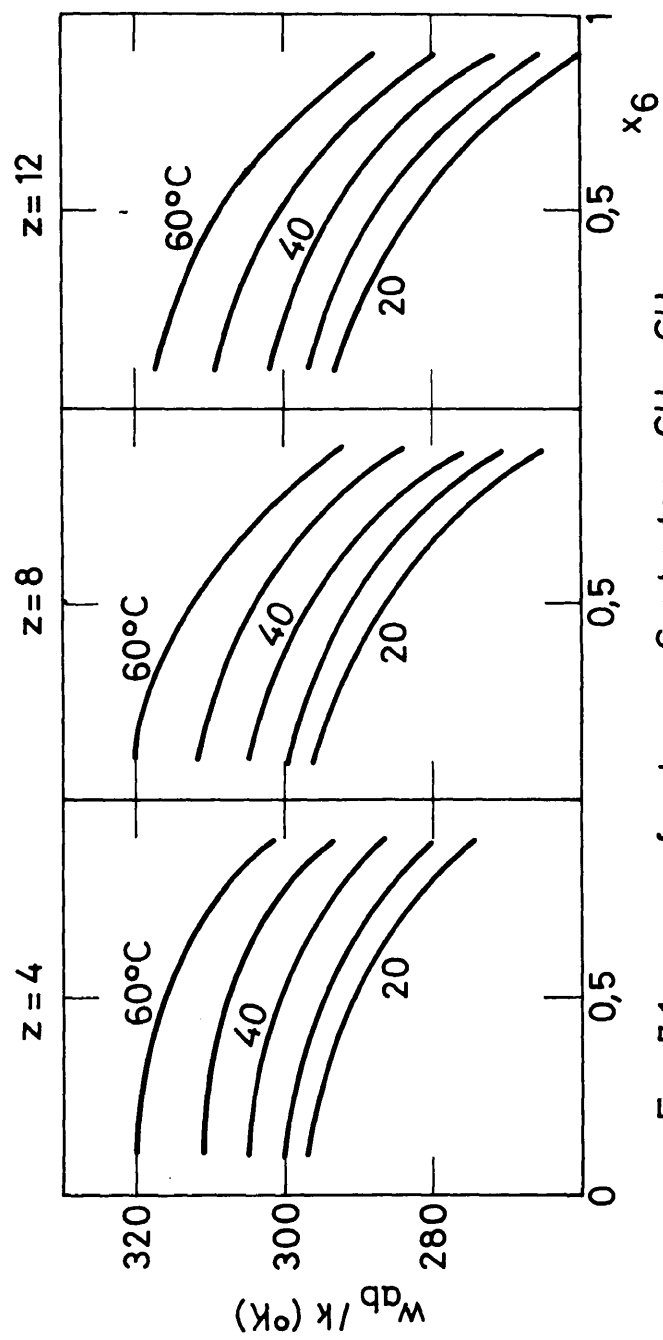


Fig. 7.1.-  $w_{ab}$  frente  $x_6$  . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$

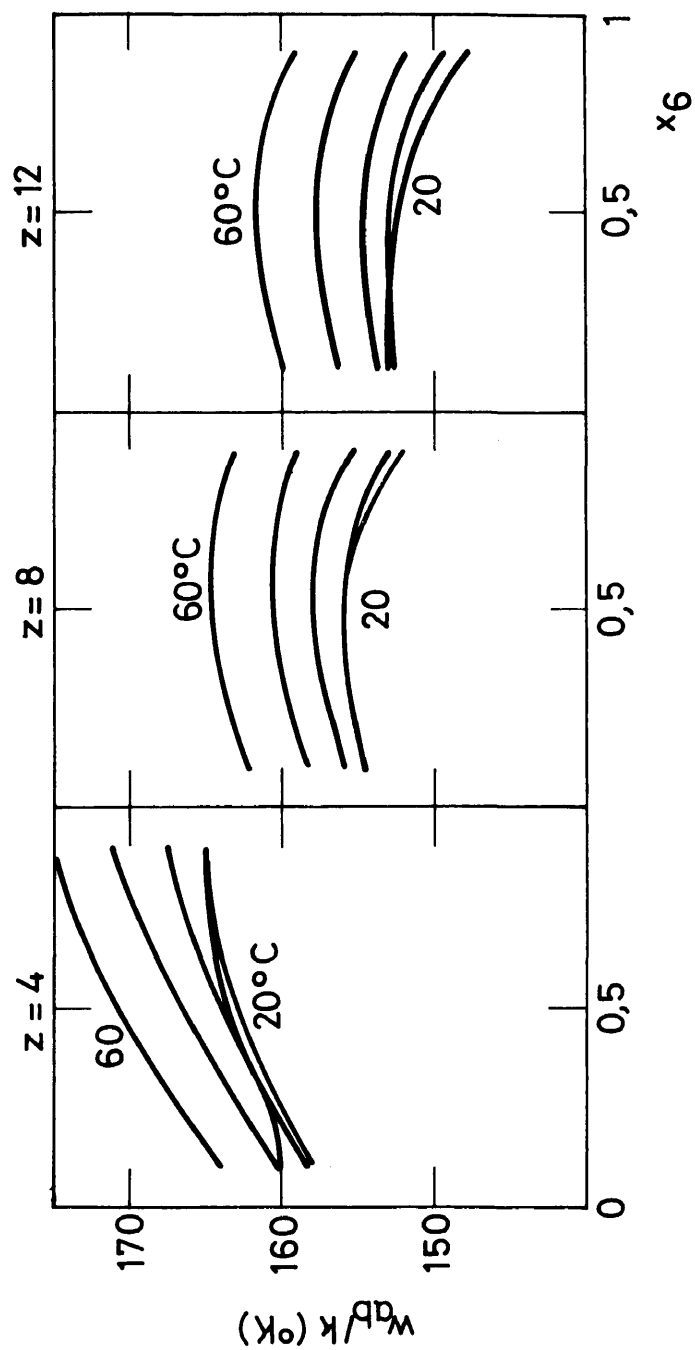


Figura 7.2.-  $w_{ab}$  frente a  $x_6$  . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$

TABLA 7.4

Valores de w/k (°K), del sistema n-Hexano(1) + n-Hexadecano(2)  
Contactos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>

z	x <sub>6</sub>	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
4	0,1	297,24	300,08	305,04	311,67	320,19
	0,2	296,24	299,33	304,53	311,36	319,80
	0,3	294,95	298,40	303,72	310,72	319,06
	0,4	293,28	297,04	302,54	309,62	318,06
	0,5	291,16	295,16	300,89	308,09	316,50
	0,6	288,41	292,81	301,10	305,93	314,35
	0,7	285,03	289,68	295,72	303,03	311,47
	0,8	280,74	285,63	291,87	299,23	307,64
	0,9	275,39	280,54	286,88	294,28	302,63
8	0,1	296,13	299,53	304,89	311,76	320,38
	0,2	294,42	298,04	303,59	310,63	319,16
	0,3	292,33	296,27	301,91	309,10	317,49
	0,4	289,77	293,98	299,76	306,99	315,46
	0,5	286,63	291,04	297,01	304,32	312,72
	0,6	282,72	287,47	295,73	300,86	309,23
	0,7	278,01	282,96	289,15	296,47	304,81
	0,8	272,15	277,28	283,60	290,92	299,17
	0,9	264,92	270,24	276,59	283,88	292,00
12	0,1	293,47	296,95	302,33	309,20	317,76
	0,2	291,60	295,29	300,86	307,89	316,36
	0,3	289,36	293,36	299,02	306,18	314,51
	0,4	286,64	290,91	296,70	303,89	312,29
	0,5	283,31	287,77	293,74	301,00	309,33
	0,6	279,21	283,98	292,17	297,31	305,60
	0,7	274,26	279,22	285,38	292,64	300,89
	0,8	268,12	273,25	279,53	286,78	294,92
	0,9	260,58	265,88	272,18	279,38	287,38

TABLA 7.5

Valores de  $w/k$  ( $^{\circ}K$ ), del sistema n-Hexano(1)+n-Hexadecano(2)  
Contactos  $CH_3$  y  $CH_2-CH_2$

z	$x_6$	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
4	0,1	159,95	158,12	158,42	160,37	164,20
	0,2	160,95	159,36	159,91	162,09	165,91
	0,3	161,92	160,70	161,38	163,78	167,54
	0,4	162,82	161,91	162,80	165,33	169,28
	0,5	163,62	162,98	164,14	166,85	170,84
	0,6	164,24	164,02	167,98	168,22	172,30
	0,7	164,76	164,84	166,43	169,42	173,64
	0,8	165,02	165,40	167,29	170,43	174,76
	0,9	165,04	165,77	167,87	171,20	175,62
8	0,1	155,48	154,75	155,78	158,17	162,14
	0,2	155,74	155,21	156,44	159,02	162,96
	0,3	155,89	155,67	157,01	159,77	163,64
	0,4	155,90	155,95	157,45	160,30	164,30
	0,5	155,73	155,99	157,71	160,69	164,71
	0,6	155,28	155,88	159,85	160,82	164,80
	0,7	154,60	155,44	157,49	160,66	164,81
	0,8	153,52	154,60	156,87	160,14	164,34
	0,9	152,02	153,36	155,78	159,17	163,40
12	0,1	153,01	152,48	153,63	156,08	160,02
	0,2	153,13	152,79	154,13	156,76	160,67
	0,3	153,12	153,08	154,52	157,30	161,15
	0,4	152,95	153,16	154,76	157,63	161,60
	0,5	152,59	153,00	154,81	157,80	161,78
	0,6	151,94	152,68	156,60	157,69	161,71
	0,7	151,02	151,98	154,09	157,25	161,35
	0,8	149,69	150,87	153,18	156,43	160,56
	0,9	147,90	149,33	151,78	155,13	159,38



Con objeto de ver como predice la teoría los valores de  $G^E$  calculados con {7.36} y los valores de  $w_{ab}$  dados más arriba hemos tomado en primer lugar los valores que corresponden a la fracción molar 0,5 y a cada temperatura y con estos valores y con ayuda de {7.36} hemos calculado  $G^E$ . En segundo lugar hemos tomado un único valor para  $w_{ab}$ , que es el promedio de los anteriores a cada temperatura y hemos calculado con este valor la  $G^E$  con la {7.36}. Los valores se encuentran resumidos en las Tablas 7.6 - 7.13.

TABLA 7.6

n-Hexano + n-Hexadecano

Valores de  $w/k$  que corresponden a la fracción molar,  $x = 0,5$

Contactos  $CH_3$  y  $CH_2$

z	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
4	291,16	295,16	300,89	308,09	316,50
8	286,63	291,04	297,01	304,32	312,72
12	283,31	287,77	293,74	301,00	309,33

En las figuras 7.3 y 7.4 se comparan los valores experimentales con los calculados, aquellos representados por círculos.

La concordancia es mejor en el caso de los contactos  $CH_3$ ,  $CH_2$ -  $CH_2$ .

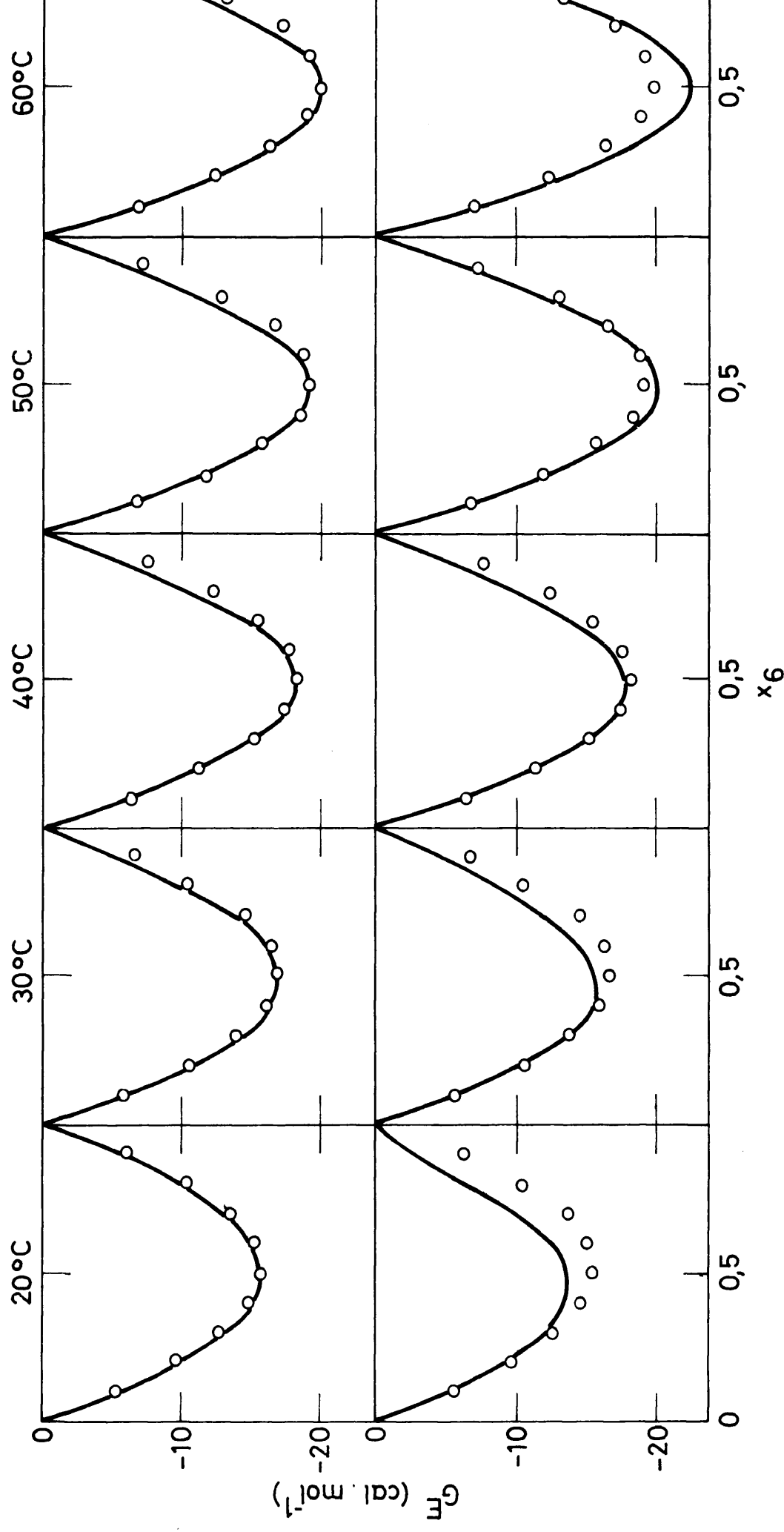


Figura 7.3.- Sistema n-Hexano n-Hexadecano. Valores calculados de  $F^E$  para  $z = 8$  y contactos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . Parte superior: Los valores de  $w_{ab}/k$  usados son los de la Tabla 7.6. Parte inferior:  $w_{ab}/k = 298,38^\circ\text{K}$

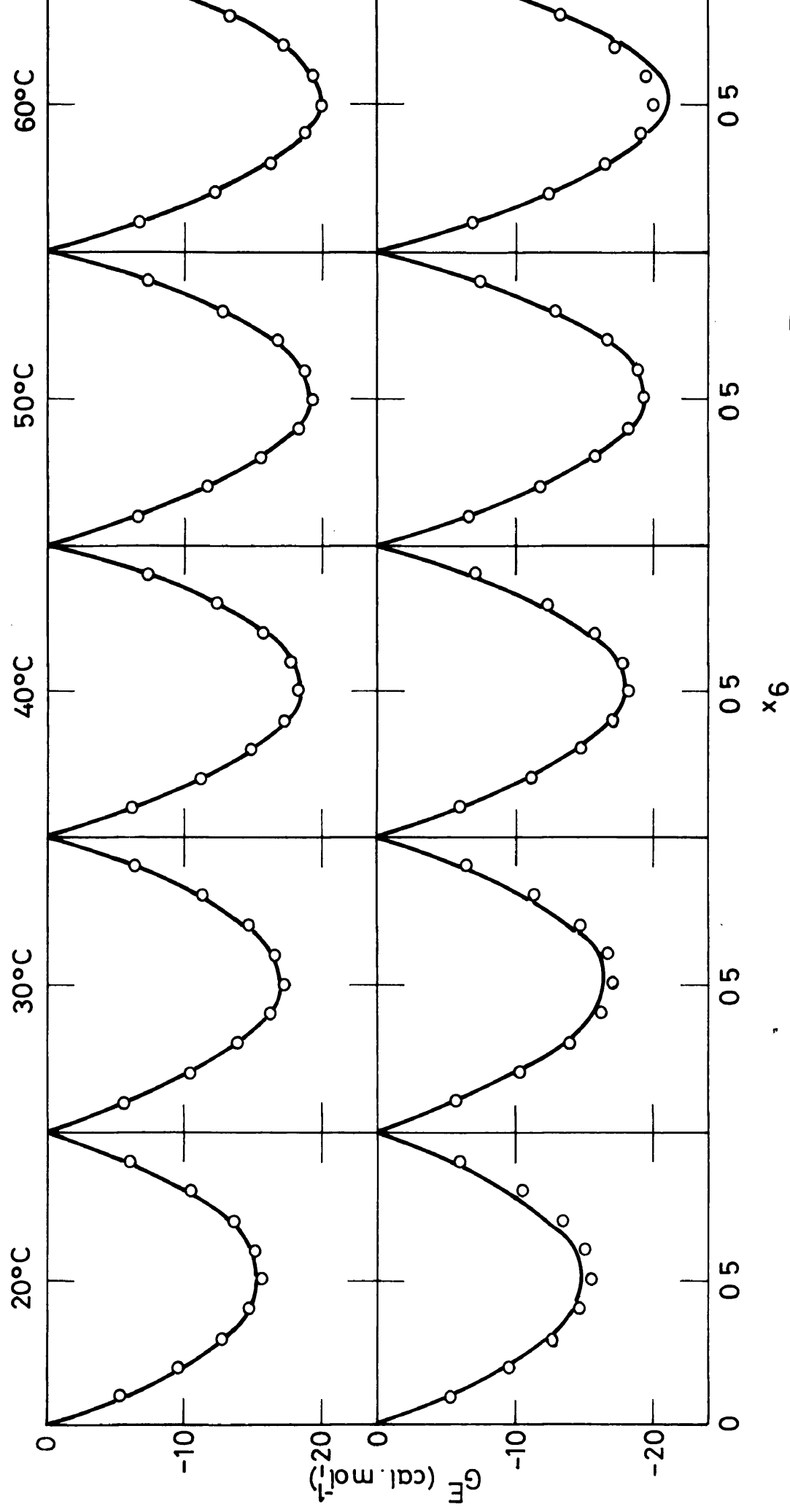


Figura 7.4.- Sistema n-Hexano + n-Hexadecano. Valores calculados de  $F^E$  para  $z = 8$  y contacto  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ . Parte superior. Los valores de  $w_{ab}$  son los de la Tabla 7.10  
 $w_{ab}/k = 159,96^\circ\text{K}$

TABLA 7.7

n-Hexano+n-Hexadecano. Valores de  $F^E$  calculados con la teoría cuasireticular. Los valores de  $w/k$  usados son los de la Tabla 7.6 para cada  $z$  y temperatura. Contactos  $CH_3$ ,  $CH_2$

		$x_6$	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
z	4	0,1	-5,57	-6,01	-6,38	-6,69	-6,94
r <sub>1</sub>	6	0,2	-9,99	-10,81	-11,49	-12,05	-12,51
r <sub>2</sub>	16	0,3	-13,18	-14,30	-15,22	-15,98	-16,60
q <sub>1</sub>	3,50	0,4	-15,07	-16,41	-17,50	-18,40	-19,12
q <sub>2</sub>	8,50	0,5	-15,60	-17,06	-18,25	-19,21	-19,98
α <sub>1</sub>	0,429	0,6	-14,72	-16,20	-17,39	-18,34	-19,09
α <sub>2</sub>	0,176	0,7	-12,48	-13,84	-14,93	-15,79	-16,45
		0,8	-8,08	-10,08	-10,95	-11,62	-12,13
		0,9	-4,57	-5,23	-5,74	-6,13	-6,41
z	8	0,1	-5,75	-6,20	-6,57	-6,88	-7,14
r <sub>1</sub>	6	0,2	-10,27	-11,09	-11,77	-12,34	-12,81
r <sub>2</sub>	16	0,3	-13,46	-14,58	-15,51	-16,28	-16,90
q <sub>1</sub>	4,75	0,4	-15,25	-16,59	-17,70	-18,59	-19,32
q <sub>2</sub>	12,25	0,5	-15,59	-17,06	-18,25	-19,21	-19,98
α <sub>1</sub>	0,368	0,6	-14,46	-15,94	-17,12	-18,07	-18,81
α <sub>2</sub>	0,142	0,7	-11,92	-13,28	-14,36	-15,20	-15,85
		0,8	-8,20	-9,28	-10,14	-10,79	-11,27
		0,9	-3,92	-4,46	-4,96	-5,33	-5,59
z	12	0,1	-5,80	-6,24	-6,61	-6,92	-7,36
r <sub>1</sub>	6	0,2	-10,33	-11,15	-11,84	-12,40	-13,21
r <sub>2</sub>	16	0,3	-13,52	-14,65	-15,58	-16,34	-17,45
q <sub>1</sub>	5,17	0,4	-15,30	-16,64	-17,74	-18,64	-19,96
q <sub>2</sub>	13,50	0,5	-15,60	-17,05	-18,25	-19,21	-20,64
α <sub>1</sub>	0,355	0,6	-14,41	-15,87	-17,06	-18,00	-19,45
α <sub>2</sub>	0,136	0,7	-11,80	-13,15	-14,22	-15,06	-16,39
		0,8	-8,01	-9,09	-9,94	-10,59	-11,65
		0,9	-3,64	-4,28	-4,77	-5,14	-5,77

TABLA 7.8

n-Hexano + n-Hexadecano. Valores medios de  $w/k$ , para  $x=0,5$   
Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$

z	w/k ( $^{\circ}\text{K}$ )
4	302,36
8	298,34
12	295,03

TABLA 7.9

n-Hexano + n-Hexadecano. Valores de  $F^E$  calculados con la teoría cuasireticular. Los valores de  $w/k$  usados son los de la Tabla 7.8 para cada z. Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$

		$x_6$	20 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$
		0,1	-5,21	-5,86	-6,51	-7,15	-7,80
z	8	0,2	-9,24	-10,45	-11,66	-12,86	-14,07
$r_1$	6	0,3	-12,01	-13,68	-15,35	-17,01	-18,68
$r_2$	16	0,4	-13,47	-15,48	-17,49	-19,51	-21,52
$q_1$	4,75	0,5	-13,57	-15,79	-18,02	-20,24	-22,46
$q_2$	12,25	0,6	-12,33	-14,61	-16,88	-19,15	-21,43
$\alpha_1$	0,368	0,7	-9,86	-11,99	-14,12	-16,26	-18,39
$\alpha_2$	0,143	0,8	-6,43	-8,18	-9,94	-11,69	-12,44
$w_{ab}/k$	298,34	0,9	-2,69	3,76	-4,83	-5,90	-6,97

TABLA 7.10

n-Hexano + n-Hexadecano. Valores de  $w_{ab}/k$  correspondientes a  $x = 0,5$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ -  $\text{CH}_2$

z	20 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$
4	163,62	162,98	164,14	166,85	170,84
8	155,73	155,59	155,71	160,69	164,71
12	152,59	153,00	154,81	157,80	161,78

TABLA 7.11

n-Hexano + n-Hexadecano. Valores de  $F^E$  calculados con la teoría cuasireticular. Los valores de  $w/k$  usados en el cálculo son los de la Tabla 7.10 para cada  $z$  y cada temperatura.

Contactos  $CH_3$  y  $CH_2-CH_2$

$x_6$			20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
0,1			-5,16	-5,60	-5,96	-6,26	-6,50
z	4	0,2	-9,37	-10,19	-10,86	-11,41	-11,85
$r_1$	4	0,3	-12,57	-13,68	-14,60	-15,35	-15,5
$r_2$	9	0,4	-14,67	-16,00	-17,10	-17,98	-18,70
$q_1$	2,50	0,5	-15,60	-17,06	-18,25	-19,21	-19,98
$q_2$	5	0,6	-15,27	-16,75	-17,94	-18,91	-19,67
$\alpha_1$	0,600	0,7	-13,61	-14,97	-16,08	-16,96	-17,65
$\alpha_2$	0,300	0,8	-10,54	-11,64	-12,53	-13,23	-13,78
0,9			-6,01	-6,67	-7,20	-7,61	-7,94
0,1			-5,30	-5,76	-6,21	-6,41	-6,65
z	8	0,2	-9,59	-10,44	-11,27	-11,63	-12,08
$r_1$	4	0,3	-12,78	-13,95	-15,08	-15,56	-16,17
$r_2$	9	0,4	-14,80	-16,20	-17,56	-18,12	-18,84
$q_1$	3,25	0,5	-15,60	-17,13	-18,61	-19,21	-19,98
$q_2$	7,00	0,6	-15,09	-16,64	-18,14	-18,72	-18,48
$\alpha_1$	0,538	0,7	-13,24	-14,68	-16,07	-16,58	-17,26
$\alpha_2$	0,250	0,8	-10,04	-11,21	-12,33	-12,72	-13,26
0,9			-5,56	-6,26	-6,93	-7,15	-7,46
0,1			-5,34	-5,78	-6,14	-6,44	-6,69
z	12	0,2	-9,64	-10,45	-11,13	-11,68	-12,13
$r_1$	4	0,3	-12,83	-13,95	-14,86	-15,62	-16,23
$r_2$	9	0,4	-14,84	-16,17	-17,27	-18,16	-18,87
$q_1$	3,50	0,5	-15,60	-17,06	-18,24	-19,21	-19,97
$q_2$	7,67	0,6	-15,04	-16,52	-17,72	-18,67	-19,43
$\alpha_1$	0,524	0,7	-13,15	-14,51	-15,61	-16,48	-17,16
$\alpha_2$	0,239	0,8	-9,91	-11,02	-11,90	-12,59	-13,12
0,9			-5,44	-6,10	-6,62	-7,03	-7,34

TABLA 7.12

n-Hexano + n-Hexadecano. Valores medios de  $w_{ab}/k$  para  $x = 0,5$   
Contactos  $CH_3$ ,  $CH_2-CH_2$

z	w/k °K
4	165,68
8	158,96
12	155,99

TABLA 7.13

n-Hexano + n-Hexadecano. Valores de  $F^E$  calculados. Valores de  $w/k$  son los de la Tabla 7.12. Contactos  $CH_3$ ,  $CH_2-CH_2$

		$x_6$	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
z	8	0,1	-5,14	-5,59	-6,04	-6,50	-6,95
$r_1$	4	0,2	-9,28	-10,11	-10,95	-11,79	-12,63
$r_2$	9	0,3	-12,34	-13,49	-14,64	-15,79	-16,94
$q_1$	3,25	0,4	-14,27	-15,65	-17,03	-18,40	-19,78
$q_2$	7	0,5	-15,00	-16,51	-18,02	-19,52	-21,03
$\alpha_1$	0,538	0,6	-14,48	-16,00	-17,53	-19,05	-20,57
$\alpha_2$	0,250	0,7	-12,66	-14,07	-15,48	-16,89	-18,30
$w_{ab}/k$	158,96	0,8	-9,56	-10,70	-11,84	-12,98	-14,13
		0,9	-5,26	-5,94	-6,63	-7,31	-8,00

### 7.7.- Valores experimentales de $G^E$

Con objeto de poder hacer comparaciones con la teoría vamos a usar los sistemas medidos

Etanol-Hexano

Propanol-Hexano

Etanol-Heptano

Propanol-Heptano

a diferentes temperaturas. En la Tabla 7.14 se han resumido los valores experimentales calculados con la ayuda de la ecuación

$$G^E = x_1 x_2 \{a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2\}$$

cuyos coeficientes se encuentran en la Tabla 6.2. Los valores están dados para fracciones molares de 0,1 en 0,1 y a estos valores experimentales serán a los que nos referiremos en la discusión subsiguiente.

TABLA 7.14

Valores experimentales de  $G^E$  calculados de la ecuación

$$G^E = x_1 x_2 \{a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2\} \quad (\text{Tabla 6.2})$$

	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
Etanol(1) + n-Hexano(2)	0,1		147,52		150,94	146,19	145,06	
	0,2		246,25		249,75	245,67	244,75	
	0,3		306,19		309,44	307,95	307,47	
	0,4		335,04		339,56	340,13	339,65	
	0,5		338,25		346,23	346,95	345,71	
	0,6		318,96		332,10	330,78	328,09	
	0,7		278,05		296,39	291,59	287,24	
	0,8		214,09		234,83	226,98	221,62	
	0,9		123,41		139,75	133,17	127,71	
Etanol(1) + n-Heptano(2)	0,1	130,84		161,08		144,51		136,54
	0,2	225,77		262,35		242,99		232,61
	0,3	289,46		320,03		304,88		297,18
	0,4	325,42		346,19		337,21		336,27
	0,5	335,88		348,81		344,60		352,92
	0,6	321,91		331,76		329,26		347,24
	0,7	283,33		294,77		290,96		316,39
	0,8	218,76		233,49		227,09		254,56
	0,9	125,59		139,43		132,59		153,00
n-Propanol(1) + n-Hexano(2)	0,1					131,72		
	0,2					222,37		
	0,3					278,59		
	0,4					305,75		
	0,5					307,96		
	0,6					288,05		
	0,7					247,61		
	0,8					186,96		
	0,9					105,16		
n-Propanol(1) + n-Heptano(2)	0,1							138,28
	0,2							230,27
	0,3							285,77
	0,4							312,33
	0,5							315,21
	0,6							297,41
	0,7							259,65
	0,8							200,42
	0,9							115,80



Muchas veces por comodidad representaremos a los sistemas por el número de átomos de carbono, indicando el primero el alcohol y el segundo el alcano así, p. ej. 2+6, será etanol+n-hexano.

#### 7.8.- Valores de $w/k$ para los contactos $CH_3$ , $CH_2$ , OH

Una vez conocidos los valores de  $w_{ab}$  para los contactos  $CH_3$ ,  $CH_2$ , calculados en la sección anterior con ayuda del sistema n-Hexano+n-Hexadecano, la próxima es calcular el valor de  $w$  para los contactos  $CH_3$ , OH y  $CH_2$ , OH que se ha supuesto igual.

La ecuación {7.33} en estas condiciones se transforma en

$$\begin{aligned} \frac{F^E}{R} = & T \left\{ x_i \left( \ln R_i + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{Q_i}{R_i} \right) + x_j \left( \ln R_j + \frac{z}{2} q_j \ln \frac{Q_j}{R_j} \right) \right\} + \\ & + x_i x_j \frac{q_i q_j}{x_i q_i + x_j q_j} \left\{ (\alpha_i - \alpha_j)(\beta_j - \beta_i) \frac{w_{ab}}{k} + (\gamma_j - \gamma_i)^2 \frac{w}{k} \right\} \end{aligned} \quad \{7.39\}$$

y sustituyendo en ella los valores calculados previamente para  $w_{ab}/k$  dados en la Tabla 7.8 se obtienen los valores de  $w_{ab}/k$  dados en las Tablas 7.15 para el sistema Etanol+Hexano, en la 7.16 para el Etanol+Heptano, en la 7.17 para el Propanol+Hexano y en la 7.18 para el Propanol+Heptano, a las temperaturas a las que hay medidas experimentales, y para  $z = 4, 8$  y  $12$ .

De nuevo como en el cálculo de  $w_{ab}$  se nota que no hay una constancia en los valores de  $w$  con  $x$  y con  $T$ . Con objeto de poder aplicar la teoría en su forma estricta se han elegido los valores de  $w$  para  $x = 0,5$  a cada temperatura, valores que se encuentran resumidos en la Tabla 7.19.

TABLA 7.15

Valores de  $w/k$  ( $^{\circ}K$ ) para los contactos  $CH_3,OH$  y  $CH_2,OH$ . Los valores de  $w_{ab}/k$  (contacto  $CH_3, CH_2$ ) son los valores medios para  $x = 0,5$  (Tabla 7.8)

	$x_1$	35 $^{\circ}C$	45 $^{\circ}C$	50 $^{\circ}C$	55 $^{\circ}C$
$z = 4$ $r_1=3$ $r_2=6$ $q_1=2$ $q_2=3,5$ $\alpha_1=0,375$ $\alpha_2=0,357$ $\beta_1=0,250$ $\beta_2=0,571$ $\gamma_1=0,375$ $\gamma_2=0,071$ $w_{ab}/k = 302,36^{\circ}K$	0,1	4527,81	4635,56	4501,88	4473,20
	0,2	4082,29	4146,28	4086,92	4076,70
	0,3	3707,31	3752,48	3739,78	3738,59
	0,4	3392,18	3444,04	3453,51	3453,14
	0,5	3134,22	3210,85	3221,11	3214,52
	0,6	2923,72	3042,80	3035,62	3016,88
	0,7	2754,99	2929,78	2890,06	2854,41
	0,8	2621,34	2861,68	2777,45	2721,26
	0,9	2516,08	2828,39	2690,81	2611,60
$z = 8$ $r_1=3$ $r_2=6$ $q_1=2,5$ $q_2=4,750$ $\alpha_1=0,350$ $\alpha_2=0,342$ $\beta_1=0,300$ $\beta_2=0,632$ $\gamma_1=0,350$ $\gamma_2=0,026$ $w_{ab}/k = 298,34^{\circ}K$	0,1	3201,72	3277,99	3184,77	3165,15
	0,2	2875,50	2920,20	2879,24	2872,52
	0,3	2598,68	2630,78	2622,39	2621,97
	0,4	2366,05	2401,86	2409,79	2408,94
	0,5	2172,40	2225,57	2232,99	2228,89
	0,6	2012,50	2094,04	2089,58	2077,28
	0,7	1881,14	1999,39	1978,10	1949,55
	0,8	1773,08	1938,72	1878,10	1841,14
	0,9	1683,11	1889,15	1799,14	1747,49
$z = 12$ $r_1=3$ $r_2=6$ $q_1=2,667$ $q_2=5,167$ $\alpha_1=0,344$ $\alpha_2=0,339$ $\beta_1=0,313$ $\beta_2=0,645$ $\gamma_1=0,344$ $\gamma_2=0,016$ $w_{ab}/k = 295,03^{\circ}K$	0,1	2934,22	3004,21	2919,08	2901,24
	0,2	2632,00	2673,98	2636,67	2630,63
	0,3	2377,12	2406,56	2399,00	2398,70
	0,4	2161,82	2194,60	2200,99	2201,21
	0,5	1982,21	2030,73	2037,56	2032,91
	0,6	1833,42	1907,58	1902,61	1892,54
	0,7	1710,56	1817,79	1794,08	1772,84
	0,8	1608,74	1752,98	1703,84	1670,54
	0,9	1523,06	1708,77	1627,80	1581,38

TABLA 7.16

Etanol(1) + n-Heptano. Valores de  $w/k$ , contactos  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$   
Valores de  $w_{ab}/k$  son los valores medios para  $x = 5$

	$x_1$	30°C	40°C	50°C	60°C
$z = 4$ $r_1 = 3 \quad r_2 = 7$ $q_1 = 2 \quad q_2 = 4$ $\alpha_1 = 0,375 \quad \alpha_2 = 0,313$ $\beta_1 = 0,250 \quad \beta_2 = 0,625$ $\gamma_1 = 0,375 \quad \gamma_2 = 0,063$ $w_{ab}/k = 302,26^\circ\text{K}$	0,1	3839,60	4678,45	4234,69	4029,48
	0,2	3548,47	4090,20	3821,12	3682,23
	0,3	3290,31	3620,41	3473,77	3404,90
	0,4	3061,17	3250,78	3184,84	3187,92
	0,5	2857,09	2968,05	2946,51	3021,77
	0,6	2674,13	2758,93	2750,96	2896,87
	0,7	2508,32	2610,13	2590,36	2803,69
	0,8	2355,68	2508,34	2456,89	2732,65
	0,9	2212,25	2440,26	2342,68	2674,17
$z = 8$ $r_1 = 3 \quad r_2 = 7$ $q_1 = 2,5 \quad q_2 = 5,5$ $\alpha_1 = 0,350 \quad \alpha_2 = 0,295$ $\beta_1 = 0,300 \quad \beta_2 = 0,682$ $\gamma_1 = 0,350 \quad \gamma_2 = 0,023$ $w_{ab}/k = 298,34^\circ\text{K}$	0,1	2813,81	3420,16	3102,71	2954,80
	0,2	2588,40	2980,61	2787,37	2688,14
	0,3	2387,40	2625,37	2521,18	2472,79
	0,4	2207,64	2343,85	2297,90	2301,14
	0,5	2045,95	2125,48	2111,29	2165,57
	0,6	1899,15	1959,65	1955,11	2058,44
	0,7	1764,07	1835,74	1823,08	1972,11
	0,8	1637,50	1742,14	1708,93	1898,93
	0,9	1516,20	1671,18	1606,35	1831,20
$z = 12$ $r_1 = 3 \quad r_2 = 7$ $q_1 = 2,667 \quad q_2 = 6$ $\alpha_1 = 0,344 \quad \alpha_2 = 0,292$ $\beta_1 = 0,313 \quad \beta_2 = 0,694$ $\gamma_1 = 0,344 \quad \gamma_2 = 0,014$ $w_{ab}/k = 295,03^\circ\text{K}$	0,1	2600,29	3159,50	2867,07	2730,94
	0,2	2389,57	2750,92	2573,22	2482,08
	0,3	2201,44	2420,48	2324,90	2280,64
	0,4	2032,92	2158,20	2116,24	2119,44
	0,5	1881,03	1954,14	1941,36	1991,33
	0,6	1742,77	1798,32	1794,40	1889,12
	0,7	1615,16	1680,77	1669,44	1805,62
	0,8	1495,16	1591,48	1560,58	1733,64
	0,9	1379,72	1520,41	1461,87	1665,89

TABLA 7.17

Propanol(1) + n-Hexano(2). Valores de  $w/k$  ( $^{\circ}K$ ) para los contactos  $CH_3,OH$  y  $CH_2,OH$ . Los valores de  $w_{ab}/k$  (contacto  $CH_3,CH_2$ ) son los valores medios para  $x = 0,5$

	$x_1$	$50^{\circ}C$
$z = 4$ $r_1 = 4$ $r_2 = 6$ $q_1 = 2,5$ $q_2 = 3,5$ $\alpha_1 = 0,300$ $\alpha_2 = 0,357$ $\beta_1 = 0,400$ $\beta_2 = 0,571$ $\gamma_1$ $\gamma_2 = 0,071$ $w_{ab}/k = 302,36^{\circ}K$	0,1	5682,87
	0,2	5252,87
	0,3	4876,12
	0,4	4540,15
	0,5	4268,49
	0,6	4030,65
	0,7	3832,17
	0,8	3669,55
	0,9	3539,34
$z = 8$ $r_1 = 4$ $r_2 = 6$ $q_1 = 3,250$ $q_2 = 4,750$ $\alpha_1 = 0,269$ $\alpha_2 = 0,342$ $\beta_1 = 0,462$ $\beta_2 = 0,632$ $\gamma_1 = 0,269$ $\gamma_2 = 0,026$ $w_{ab}/k = 298,34^{\circ}K$	0,1	3894,88
	0,2	3591,30
	0,3	3324,89
	0,4	3093,03
	0,5	2893,10
	0,6	2722,49
	0,7	2578,58
	0,8	2458,74
	0,9	2360,36
$z = 12$ $r_1 = 4$ $r_2 = 6$ $q_1 = 3,5$ $q_2 = 5,167$ $\alpha_1 = 0,262$ $\alpha_2 = 0,339$ $\beta_1 = 0,476$ $\beta_2 = 0,645$ $\gamma_1 = 0,262$ $\gamma_2 = 0,016$ $w_{ab}/k = 295,03^{\circ}K$	0,1	3539,65
	0,2	3262,07
	0,3	3018,40
	0,4	2806,20
	0,5	2628,04
	0,6	2466,51
	0,7	2334,17
	0,8	2223,60
	0,9	2132,37

TABLA 7.18

Propanol(1) + n-Heptano(2). Valores de  $w/k$  para los contactos  $\text{CH}_3, \text{OH}$  y  $\text{CH}_2, \text{OH}$ . Valores de  $w_{ab}/k$  ( $\text{CH}_3, \text{CH}_2$ ) son los valores medios para  $x = 0,5$

	$x_1$	60°C
$z = 4$ $r_1 = 4$ $r_2 = 7$ $q_1 = 2,5$ $q_2 = 4$ $\alpha_1 = 0,300$ $\alpha_2 = 0,313$ $\beta_1 = 0,400$ $\beta_2 = 0,625$ $\gamma_1 = 0,300$ $\gamma_2 = 0,063$ $w_{ab}/k = 302,26^\circ\text{K}$	0,1	5553,22
	0,2	5023,97
	0,3	4580,49
	0,4	4215,18
	0,5	3920,46
	0,6	3688,71
	0,7	3512,35
	0,8	3383,78
	0,9	3295,39
$z = 8$ $r_1 = 4$ $r_2 = 7$ $q_1 = 3,250$ $q_2 = 5,500$ $\alpha_1 = 0,269$ $\alpha_2 = 0,295$ $\beta_1 = 0,462$ $\beta_2 = 0,682$ $\gamma_1 = 0,269$ $\gamma_2 = 0,023$ $w_{ab}/k = 298,34^\circ\text{K}$	0,1	3989,64
	0,2	3599,34
	0,3	3271,45
	0,4	3000,04
	0,5	2779,19
	0,6	2602,96
	0,7	2465,44
	0,8	2360,70
	0,9	2282,80
$z = 12$ $r_1 = 4$ $r_2 = 7$ $q_1 = 3,500$ $q_2 = 6$ $\alpha_1 = 0,262$ $\alpha_2 = 0,292$ $\beta_1 = 0,476$ $\beta_2 = 0,694$ $\gamma_1 = 0,262$ $\gamma_2 = 0,014$ $w_{ab}/k = 295,03^\circ\text{K}$	0,1	3666,21
	0,2	3305,67
	0,3	3002,60
	0,4	2751,47
	0,5	2546,74
	0,6	2382,88
	0,7	2254,36
	0,8	2155,62
	0,9	2081,13

TABLA 7.19

Valores medios de  $w/k$  para  $x = 0,5$ . Contactos  $CH_3$  y  $CH_2, OH$ .

$w_{ab}/k$  = valor medio para  $x = 0,5$ .

z		30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
4	2+6		3134,22		3210,85	3221,11	3214,52	
	2+7	2857,09		2968,05		2946,51		3021,77
	3+6					4268,49		
	3+7							3920,46
8	2+6		2172,40		2225,57	2232,99	2228,89	
	2+7	2045,95		2125,48		2111,29		2165,57
	3+6					2893,10		
	3+7							2779,19
12	2+6		1982,21		2030,73	2037,56	2032,91	
	2+7	1881,03		1954,14		1941,36		1991,33
	3+6					2628,04		
	3+7							2546,74

#### 7.9.- Valores calculados de $F^E$ para los contactos $CH_3$ , $CH_2$ y $OH$

Una vez conocidos los valores  $w/k$  podremos calcular con ayuda de la {7.33} los valores de  $F^E$  y compararlos con los experimentales dados en la Tabla 7.14. Con objeto de usar la teoría estrictamente sólo un valor de  $w/k$  ha de ser usado. Se ha hallado el valor medio de los dados en la Tabla 7.19 y este valor es el empleado.

Los valores calculados para  $z = 4, 8$  y  $12$  se dan en las Tablas 7.20, 7.21 y 7.22. En la cabecera de estas Tablas se dan los valores de  $w_{ab}$  y  $w$  usados en cada uno para los cálculos.

TABLA 7.20

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $OH$ .  $w_{ab}/k = 302,36$  °K  
 $w/k = 3276,31$ .  $z=4$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
2+6	0,1		104,42		104,12	103,98	103,83	
	0,2		194,52		193,98	193,71	193,44	
	0,3		268,14		267,40	267,04	266,67	
	0,4		322,64		321,76	321,32	320,89	
	0,5		354,80		353,85	353,38	352,91	
	0,6		360,68		359,73	359,26	358,78	
	0,7		335,33		334,46	334,02	333,59	
	0,8		272,50		271,81	271,46	271,11	
	0,9		164,20		163,79	163,58	163,38	
2+7	0,1	112,35		112,05		111,76		111,47
	0,2	209,28		208,74		208,20		207,66
	0,3	288,45		287,72		286,98		286,24
	0,4	347,05		346,17		345,30		344,43
	0,5	381,61		380,66		379,72		378,77
	0,6	387,89		386,95		386,00		385,05
	0,7	360,59		359,72		358,85		357,99
	0,8	293,00		292,30		291,61		290,92
	0,9	176,53		176,12		175,71		175,30
3+6	0,1					75,16		
	0,2					138,20		
	0,3					187,81		
	0,4					222,53		
	0,5					240,63		
	0,6					240,15		
	0,7					218,78		
	0,8					173,85		
	0,9					102,17		
3+7	0,1							78,61
	0,2							145,55
	0,3							199,29
	0,4							238,04
	0,5							259,66
	0,6							261,61
	0,7							240,82
	0,8							193,53
	0,9							115,16

En la figura 7.5 se han representado las diferencias entre los valores experimentales y calculados para  $z = 8$ . Para los otros valores de  $z$  se obtienen gráficas semejantes.

La concordancia no es perfecta pero puede considerarse satisfactoria teniendo en cuenta todas las suposiciones que hemos tenido que hacer para poder hacer los cálculos realizables.

Con objeto de ver si se podían mejorar los resultados se han repetido los cálculos pero usando para  $w/k$  no un único valor sino un valor a cada temperatura pero el mismo para todos los sistemas. Los resultados se encuentran en las Tablas 7.23, 7.24 y 7.25. Los valores de  $w/k$  usados en cada caso se encuentran en la cabecera de los valores calculados de  $F^E$ . En la figura 7.6, se han representado las diferencias  $G_{\text{exp.}}^E - G_{\text{calc.}}^E$  para  $z = 8$ . Se obtiene un gráfico semejante al anterior, lo que quiere decir que la discrepancia es debida a otras razones inherentes en la propia teoría.



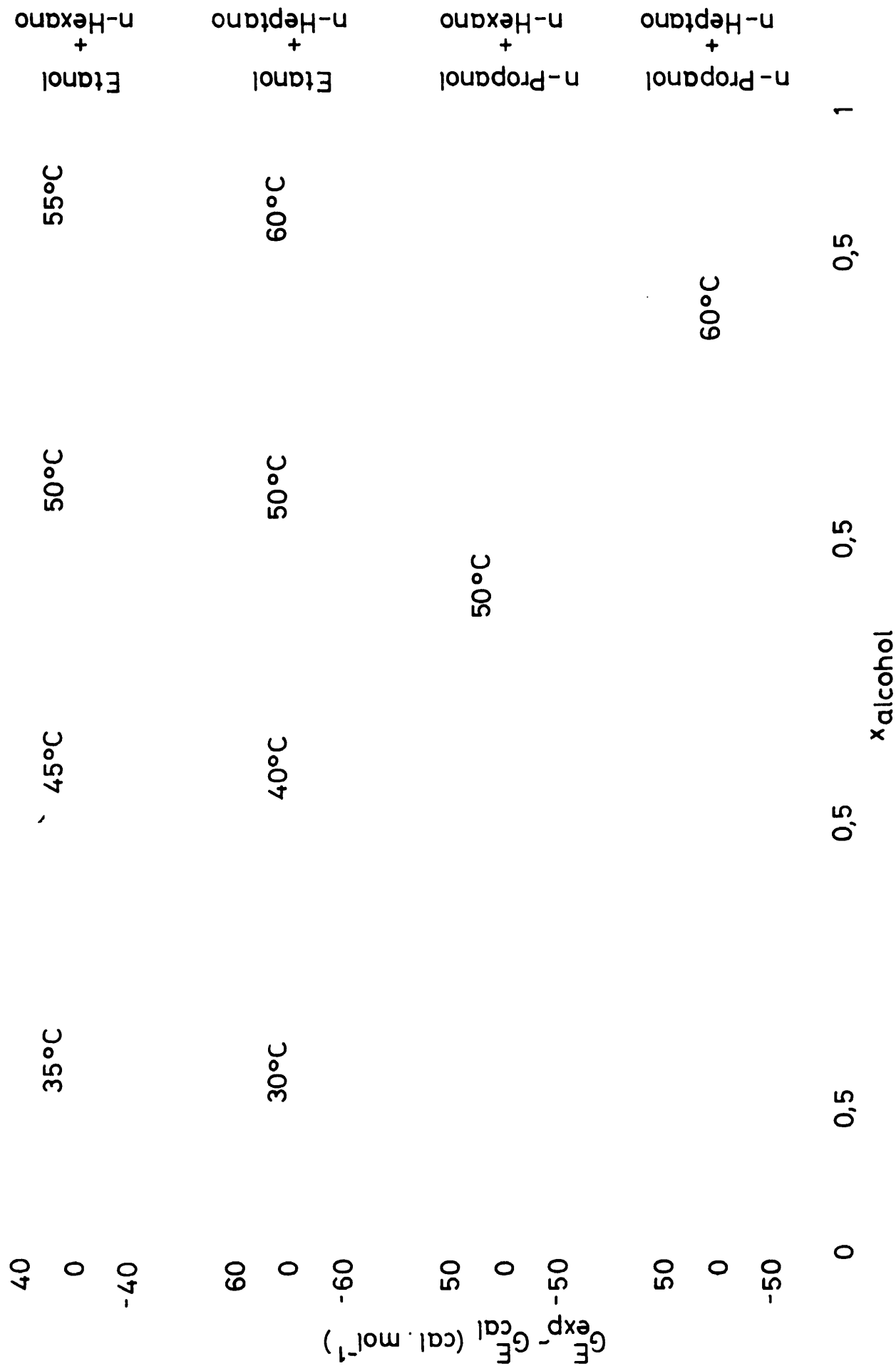


Figura 7.5.- Comparación de los valores experimentales para  $z=8$ , contactos  $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{OH}$ ,  $w$  independiente de  $T$  y  $x$ .

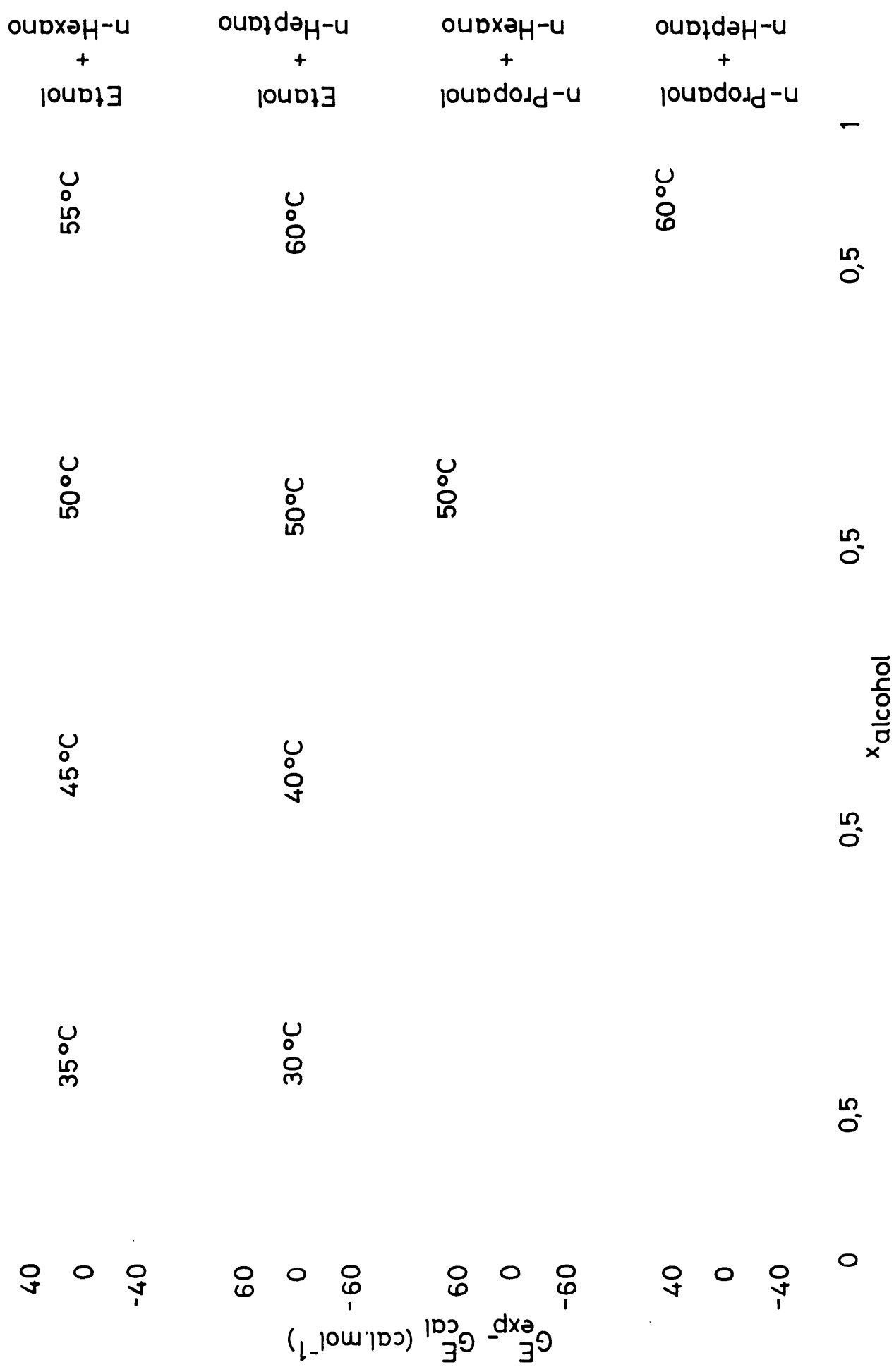


Figura 7.6.- Comparación entre  $G^E_{\text{exp}}$  y  $G^E_{\text{cal}}$  para  $z=8$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{OH}$  w dependiente de T pero independiente del sistema

TABLA 7.21

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , OH.  $w_{ab}/k = 298,34^\circ\text{K}$   
 $w/k = 2298,04$ .  $z = 8$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
2+6	0,1		103,08		102,75	102,58	102,41	
	0,2		193,12		192,51	192,20	191,89	
	0,3		267,88		267,04	266,62	266,20	
	0,4		324,55		323,55	323,05	322,56	
	0,5		359,67		358,58	358,04	357,50	
	0,6		368,79		367,70	367,16	366,61	
	0,7		346,22		345,22	344,72	344,22	
	0,8		284,49		283,68	283,28	282,88	
	0,9		173,61		173,14	172,90	172,66	
2+7	0,1	114,24		113,91		113,58		113,24
	0,2	214,00		213,39		212,77		212,16
	0,3	296,79		295,95		295,11		294,27
	0,4	359,52		358,52		357,52		356,52
	0,5	398,34		397,25		396,17		395,08
	0,6	408,36		407,27		406,18		405,09
	0,7	383,29		382,29		381,29		380,29
	0,8	314,87		314,07		313,27		312,47
	0,9	192,11		191,64		191,16		190,69
3+6	0,1					73,84		
	0,2					135,31		
	0,3					183,22		
	0,4					216,23		
	0,5					232,84		
	0,6					231,33		
	0,7					209,74		
	0,8					165,79		
	0,9					96,89		
3+7	0,1							75,98
	0,2							141,27
	0,3							194,33
	0,4							233,27
	0,5							255,86
	0,6							259,34
	0,7							240,32
	0,8							194,56
	0,9							116,74

TABLA 7.22

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , OH.  $w_{ab}/k = 295,03^\circ\text{K}$   
 $w/k = 2102,61$ .  $z = 12$ .

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
2+6	0,1		102,78		102,44	102,26	102,09	
	0,2		192,81		192,18	191,86	191,54	
	0,3		267,82		266,96	266,53	266,10	
	0,4		325,01		323,98	323,47	322,96	
	0,5		360,83		359,71	359,15	358,59	
	0,6		370,74		369,61	369,05	368,49	
	0,7		348,86		347,83	347,31	346,80	
	0,8		287,42		286,60	286,18	285,77	
	0,9		175,96		175,46	175,22	174,97	
2+7	0,1	114,85		114,51		114,16		113,82
	0,2	215,41		214,78		214,15		213,52
	0,3	299,17		298,30		297,44		296,58
	0,4	362,97		361,95		360,92		359,89
	0,5	402,88		401,76		400,65		399,53
	0,6	413,85		412,73		411,61		410,48
	0,7	389,33		388,30		387,27		386,24
	0,8	320,68		319,86		319,03		318,21
	0,9	196,26		195,77		195,28		194,79
3+6	0,1					75,57		
	0,2					139,05		
	0,3					189,14		
	0,4					224,30		
	0,5					242,78		
	0,6					242,55		
	0,7					221,22		
	0,8					176,00		
	0,9					103,57		
3+7	0,1							75,45
	0,2							140,42
	0,3							193,36
	0,4							232,38
	0,5							255,20
	0,6							259,03
	0,7							240,40
	0,8							194,97
	0,9							117,21

TABLA 7.23

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , OH.  $w_{ab}/k = 302,36^\circ\text{K}$   
 Los valores de  $w/k$  usados estan dados en la Tabla 7.19. Los valores dependen únicamente de la temperatura, pero no del sistema.  $z=4$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
2+6	w/k		3134,22		210,85	3478,70	3214,55	
	0,1		99,52		101,87	110,95	101,70	
	0,2		185,42		189,79	206,68	189,48	
	0,3		255,60		261,63	284,90	261,21	
	0,4		307,56		314,82	342,80	314,33	
	0,5		338,24		346,23	376,97	345,71	
	0,6		343,87		351,98	383,20	351,47	
	0,7		319,71		327,26	356,26	326,80	
	0,8		259,83		265,97	289,51	265,60	
	0,9		156,57		160,27	174,44	160,06	
2+7	w/k	2857,09		2968,05		3478,70		3471,11
	0,1	97,91		101,44		118,73		118,17
	0,2	182,41		188,98		221,17		220,14
	0,3	251,45		260,51		304,51		303,44
	0,4	302,57		313,47		366,77		365,09
	0,5	332,76		344,74		403,30		401,47
	0,6	338,29		350,47		409,95		408,10
	0,7	314,53		325,85		381,09		379,39
	0,8	255,61		264,81		309,66		308,29
	0,9	154,03		159,58		186,57		185,75
3+6	w/k					3478,70		
	0,1					78,71		
	0,2					144,22		
	0,3					195,28		
	0,4					230,46		
	0,5					248,16		
	0,6					246,55		
	0,7					223,52		
	0,8					176,69		
	0,9					103,25		
3+7	w/k							3471,11
	0,1							83,71
	0,2							154,99
	0,3							212,21
	0,4							253,45
	0,5							276,46
	0,6							278,52
	0,7							256,36
	0,8							206,01
	0,9							122,57

TABLA 7.24

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$ .  $w_{ab}/k = 298,34^\circ\text{K}$   
 Los valores de  $w/k$  dependen únicamente de la temperatura, pero no del sistema.  $z = 8$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
w/k			2172,40		2225,57	2412,46	2228,89	
2+6	0,1		96,90		99,18	108,21	99,01	
	0,2		181,57		185,84	202,73	185,53	
	0,3		251,87		257,80	281,20	257,39	
	0,4		305,19		312,38	340,69	311,90	
	0,5		338,24		346,22	377,55	345,71	
	0,6		346,86		355,05	387,12	354,54	
	0,7		325,67		333,37	363,43	332,91	
	0,8		267,64		273,97	298,63	273,61	
	0,9		163,35		167,22	182,24	167,02	
w/k		2045,95		2125,48		2412,46		2472,38
2+7	0,1	101,95		105,43		119,20		121,82
	0,2	190,81		197,51		223,30		228,20
	0,3	264,67		273,96		309,69		316,48
	0,4	320,66		331,92		375,16		383,39
	0,5	355,36		367,83		415,68		424,81
	0,6	364,37		377,16		426,15		435,52
	0,7	342,06		354,07		400,00		408,80
	0,8	281,07		290,93		328,61		335,85
	0,9	171,53		177,55		200,55		204,92
w/k						2412,46		
3+6	0,1					79,21		
	0,2					145,64		
	0,3					197,93		
	0,4					234,50		
	0,5					253,57		
	0,6					253,06		
	0,7					230,54		
	0,8					183,18		
	0,9					107,65		
w/k								2472,38
3+7	0,1							82,40
	0,2							153,19
	0,3							210,70
	0,4							252,91
	0,5							277,36
	0,6							281,10
	0,7							260,45
	0,8							210,84
	0,9							126,48

TABLA 7.25

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , OH.  $w_{ab}/k = 295,03$   
 Los valores de  $w/k$ , dados a la cabecera de los valores de  $F^E$ , son los de la Tabla 7.19 y no dependen del sistema y si de la temperatura.  $z = 12$ .

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
w/k			1982,21		2030,73	2202,32	2032,91	
2+6	0,1		96,30		98,57	107,63	98,34	
	0,2		180,68		184,93	201,91	184,52	
	0,3		251,00		256,92	280,46	256,36	
	0,4		304,63		311,82	340,35	311,16	
	0,5		338,24		346,23	377,85	345,52	
	0,6		347,58		355,79	388,23	355,08	
	0,7		327,11		334,84	365,32	334,21	
	0,8		269,55		275,92	300,99	275,42	
	0,9		165,04		168,95	184,26	169,65	
w/k		1881,03		1954,14		2202,32		2269,03
2+7	0,1	102,93		106,52		119,53		122,77
	0,2	193,09		199,82		224,19		230,28
	0,3	268,21		277,56		311,37		319,83
	0,4	325,47		336,81		377,80		388,06
	0,5	361,32		373,91		419,35		430,75
	0,6	371,23		384,17		430,79		442,49
	0,7	349,31		361,48		405,28		416,30
	0,8	287,78		297,81		333,84		342,92
	0,9	176,17		182,31		204,32		209,88
w/k						2202,32		
3+6	0,1					79,46		
	0,2					146,22		
	0,3					198,87		
	0,4					235,84		
	0,5					255,26		
	0,6					255,01		
	0,7					232,58		
	0,8					185,03		
	0,9					108,88		
w/k								2269,03
3+7	0,1							82,14
	0,2							152,85
	0,3							210,45
	0,4							252,88
	0,5							277,69
	0,6							281,82
	0,7							261,51
	0,8							212,06
	0,9							127,46

7.10.- Cálculo de  $w/k$  para los contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-OH}$

Procediendo como en el caso anterior se han repetido los cálculos para la determinación de  $w/k$  para los contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Los valores se encuentran resumidos en las Tablas 7.26 - 7.29. En la Tabla 7.30 se han resumido los valores para  $x = 0,5$ .

TABLA 7.26

Etanol(1)-Hexano(2). Valores de  $w/k$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$

	$x_1$	35°C	45°C	50°C	55°C
$z = 4$ $r_1=2$ $r_2=4$ $q_1=1,5$ $q_2=2,5$ $\alpha_1=0,5$ $\alpha_2=0,5$ $\beta_1=0$ $\beta_2=0,4$ $\gamma_1=0,5$ $\gamma_2=0,1$ $w_{ab}/k = 165,68^\circ\text{K}$	0,1	3485,52	3567,97	3464,74	3442,45
	0,2	3153,33	3201,47	3155,32	3147,15
	0,3	2872,85	2907,44	2897,32	2896,13
	0,4	2639,61	2678,65	2685,75	2685,20
	0,5	2448,50	2507,87	2515,62	2510,19
	0,6	2294,84	2387,85	2381,93	2366,93
	0,7	2173,83	2311,34	2279,69	2251,25
	0,8	2080,69	2271,12	2203,90	2158,97
	0,9	2010,63	2259,94	2149,57	2085,92
$z = 8$ $r_1=2$ $r_2=4$ $q_1=1,75$ $q_2=3,25$ $\alpha_1=0,5$ $\alpha_2=0,5$ $\beta_1=0$ $\beta_2=0,462$ $\gamma_1=0,5$ $\gamma_2=0,038$ $w_{ab}/k = 158,59^\circ\text{K}$	0,1	2252,93	2306,43	2240,77	1474,52
	0,2	2026,27	2057,60	2028,67	1387,33
	0,3	1834,10	1856,59	1850,59	1313,97
	0,4	1672,85	1698,00	1702,82	1251,31
	0,5	1538,96	1576,46	1581,64	2226,89
	0,6	1428,85	1486,58	1483,33	2023,86
	0,7	1338,97	1422,95	1404,17	1850,21
	0,8	1265,72	1380,19	1340,42	1702,85
	0,9	1205,54	1352,90	1288,37	1578,65
$z = 12$ $r_1=2$ $r_2=4$ $q_1=1,833$ $q_2=3,5$ $\alpha_1=0,5$ $\alpha_2=0,5$ $\beta_1=0$ $\beta_2=0,476$ $\gamma_1=0,5$ $\gamma_2=0,024$ $w_{ab}/k = 155,99^\circ\text{K}$	0,1	2022,33	2070,40	2011,70	1999,35
	0,2	1816,33	1844,50	1818,72	1814,51
	0,3	1641,48	1661,71	1656,45	1656,19
	0,4	1494,50	1517,06	1521,43	1521,54
	0,5	1372,08	1405,56	1410,24	1407,67
	0,6	1270,92	1322,22	1319,43	1311,71
	0,7	1187,70	1262,04	1245,54	1230,75
	0,8	1119,13	1220,04	1185,12	1161,93
	0,9	1061,88	1191,21	1134,74	1102,34



TABLA 7.27

Etanol(1)-Heptano(2). Valores de  $w/k$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-OH}$

	$x_1$	30°C	40°C	50°C	60°C
$z = 4$ $r_1=2$ $r_2=4,5$ $q_1=1,5$ $q_2=2,75$ $\alpha_1=0,5$ $\alpha_2=0,455$ $\beta_1=0$ $\beta_2=0,455$ $\gamma_1=0,5$ $\gamma_2=0,091$ $w_{ab}/k = 165,68^\circ\text{K}$	0,1	2996,41	3646,91	3302,54	3140,75
	0,2	2783,51	3207,87	2995,02	2884,50
	0,3	2595,84	2855,40	2738,10	2682,26
	0,4	2430,63	2580,11	2526,24	2527,29
	0,5	2285,09	2372,62	2353,94	2412,85
	0,6	2156,44	2222,56	2215,69	2332,20
	0,7	2041,90	2123,54	2105,96	2278,61
	0,8	1938,68	2063,18	2019,25	2245,33
	0,9	1844,01	2033,10	1950,04	2225,63
$z = 8$ $r_1=2$ $r_2=4,5$ $q_1=1,75$ $q_2=3,625$ $\alpha_1=0,5$ $\alpha_2=0,448$ $\beta_1=0$ $\beta_2=0,517$ $\gamma_1=0,5$ $\gamma_2=0,034$ $w_{ab}/k = 158,59^\circ\text{K}$	0,1	1992,65	2421,35	2195,82	2090,37
	0,2	1839,21	2117,18	1979,16	1907,94
	0,3	1702,84	1871,85	1796,82	1761,60
	0,4	1581,44	1678,28	1644,65	1646,26
	0,5	1472,88	1529,41	1518,48	1556,82
	0,6	1375,07	1418,13	1414,12	1488,19
	0,7	1285,87	1337,36	1327,40	1435,26
	0,8	1202,16	1280,00	1254,14	1392,93
	0,9	1124,79	1238,94	1190,13	1356,07
$z = 12$ $r_1=2$ $r_2=4,5$ $q_1=1,833$ $q_2=3,917$ $\alpha_1=0,5$ $\alpha_2=0,447$ $\beta_1=0$ $\beta_2=0,532$ $\gamma_1=0,5$ $\gamma_2=0,021$ $w_{ab}/k = 155,99^\circ\text{K}$	0,1	1800,55	2187,11	1984,08	1889,25
	0,2	1659,38	1909,66	1785,70	1721,84
	0,3	1533,68	1685,64	1618,49	1587,07
	0,4	1421,51	1508,49	1478,57	1480,22
	0,5	1320,90	1371,62	1362,06	1396,54
	0,6	1229,87	1268,46	1265,09	1331,30
	0,7	1146,47	1192,40	1183,77	1279,77
	0,8	1068,58	1136,86	1114,20	1237,17
	0,9	994,54	1095,23	1052,48	1198,76

TABLA 7.28

Propanol(1)-Hexano(2). Valores de  $w/k$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ -  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ - OH

	$x_1$	50°C
$z = 4$ $r_1 = 2,5$ $r_2 = 4$ $q_1 = 1,75$ $q_2 = 2,5$ $\alpha_1 = 0,429$ $\alpha_2 = 0,5$ $\beta_1 = 0,143$ $\beta_2 = 0,4$ $\gamma_1 = 0,429$ $\gamma_2 = 0,1$ $w_{ab}/k = 165,68^\circ\text{K}$	0,1	3934,07
	0,2	3631,70
	0,3	3366,58
	0,4	3136,20
	0,5	2938,03
	0,6	2769,55
	0,7	2628,23
	0,8	2511,54
	0,9	2416,97
$z = 8$ $r_1 = 2,5$ $r_2 = 4$ $q_1 = 2,125$ $q_2 = 3,25$ $\alpha_1 = 0,412$ $\alpha_2 = 0,5$ $\beta_1 = 0,176$ $\beta_2 = 0,462$ $\gamma_1 = 0,412$ $\gamma_2 = 0,038$ $w_{ab}/k = 158,59^\circ\text{K}$	0,1	2523,08
	0,2	2319,44
	0,3	2140,45
	0,4	1984,27
	0,5	1849,03
	0,6	1732,86
	0,7	1633,91
	0,8	1550,32
	0,9	1480,23
$z = 12$ $r_1 = 2,5$ $r_2 = 4$ $q_1 = 2,25$ $q_2 = 3,5$ $\alpha_1 = 0,407$ $\alpha_2 = 0,5$ $\beta_1 = 0,185$ $\beta_2 = 0,476$ $\gamma_1 = 0,407$ $\gamma_2 = 0,024$ $w_{ab}/k = 155,99^\circ\text{K}$	0,1	2260,22
	0,2	2075,78
	0,3	1913,59
	0,4	1771,92
	0,5	1649,06
	0,6	1543,29
	0,7	1452,90
	0,8	1376,16
	0,9	1311,37

TABLA 7.29

Propanol(1) - Heptano(2). Valores de  $w/k$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{-OH}$

	$x_1$	60°C
$z = 4$ $r_1 = 2,5$ $r_2 = 4,5$ $q_1 = 1,75$ $q_2 = 2,75$ $\alpha_1 = 0,429$ $\alpha_2 = 0,455$ $\beta_1 = 0,143$ $\beta_2 = 0,455$ $\gamma_1 = 0,429$ $\gamma_2 = 0,091$ $w_{ab}/k = 165,68^\circ\text{K}$	0,1	3932,02
	0,2	3562,08
	0,3	3252,37
	0,4	2997,71
	0,5	2792,88
	0,6	2632,67
	0,7	2511,89
	0,8	2425,34
	0,9	2367,79
$z = 8$ $r_1 = 2,5$ $r_2 = 4,5$ $q_1 = 2,125$ $q_2 = 3,625$ $\alpha_1 = 0,412$ $\alpha_2 = 0,448$ $\beta_1 = 0,176$ $\beta_2 = 0,517$ $\gamma_1 = 0,412$ $\gamma_2 = 0,034$ $w_{ab}/k = 158,59^\circ\text{K}$	0,1	2607,14
	0,2	2351,22
	0,3	2136,14
	0,4	1957,99
	0,5	1812,87
	0,6	1696,86
	0,7	1606,04
	0,8	1536,50
	0,9	1484,32
$z = 12$ $r_1 = 2,5$ $r_2 = 4,5$ $q_1 = 2,25$ $q_2 = 3,917$ $\alpha_1 = 0,407$ $\alpha_2 = 0,447$ $\beta_1 = 0,185$ $\beta_2 = 0,532$ $\gamma_1 = 0,407$ $\gamma_2 = 0,021$ $w_{ab}/k = 155,99^\circ\text{K}$	0,1	2354,17
	0,2	2120,89
	0,3	1924,66
	0,4	1761,87
	0,5	1628,88
	0,6	1522,06
	0,7	1437,79
	0,8	1372,42
	0,9	1322,34

TABLA 7.30

Valores medios de  $w/k$  para  $x = 0,5$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-OH}$ .  $w_{ab}/k$  = valor medio para  $x = 0,5$

z		30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
4	2+6		2448,50		2507,87	2515,62	2510,19	
	2+7	2285,09		2372,62		2353,94		2412,85
	3+6					2398,03		
	3+7							2792,88
8	2+6		1538,96		1576,46	1581,64	1578,65	
	2+7	1472,88		1529,41		1518,48		1556,82
	3+6					1849,03		
	3+7							1812,87
12	2+6		1372,08		1405,56	1410,24	1407,67	
	2+7	1320,90		1371,62		1362,06		1396,54
	3+6					1649,06		
	3+7							1628,88

7.11.- Valores calculados de  $F^E$  para los contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$   
y  $\text{CH}_2\text{-OH}$

Los valores se encuentran en las Tablas 7.31 - 7.33 usando para cada sistema un valor de  $w/k$ , independiente de la temperatura. En la figura 7.7 se comparan los valores experimentales con los calculados para  $z = 8$ .

Como puede verse en la Tabla 7.30 los valores de  $w/k$  de sistemas con Etanol son más constantes entre si que el conjunto de ellos y lo mismo puede decirse para los sistemas con n-Propanol, por lo que hemos repetido los cálculos usando un único valor de  $w/k$  para los sistemas con Etanol y otro para los sistemas con Propanol. Los resultados se encuentran en las Tablas 7.34 - 7.36 y en la figura 7.8. En ambos casos la concordancia es parecida a la del caso anterior.

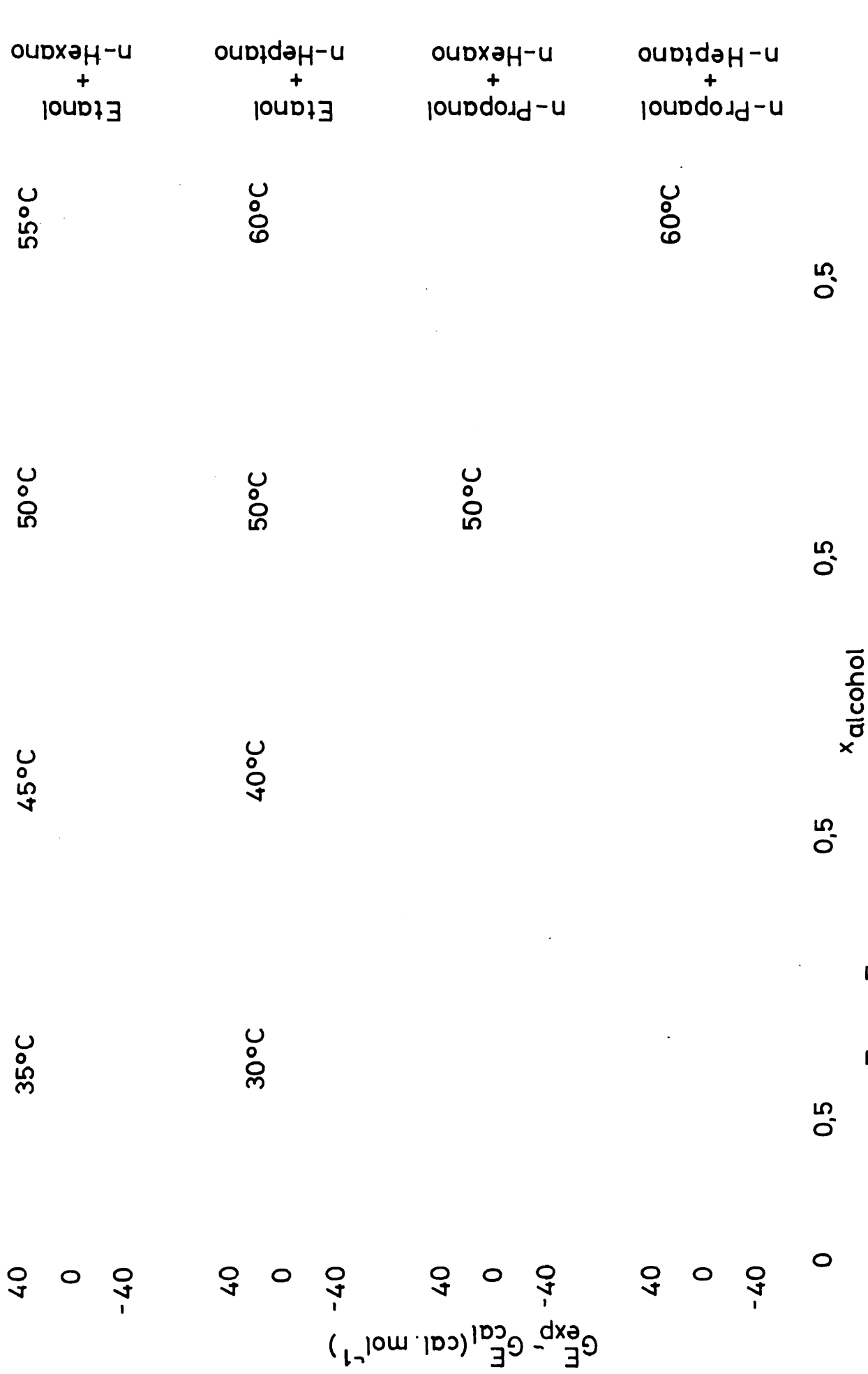


Figura 7.7.-  $G^E_{exp} - G^E_{cal}$  para  $z = 8$ . Contactos  $CH_3$ ,  $CH_2-CH_2$  y  $CH_2-OH$ .  $w$  independiente de  $T$  pero diferente para cada sistema.

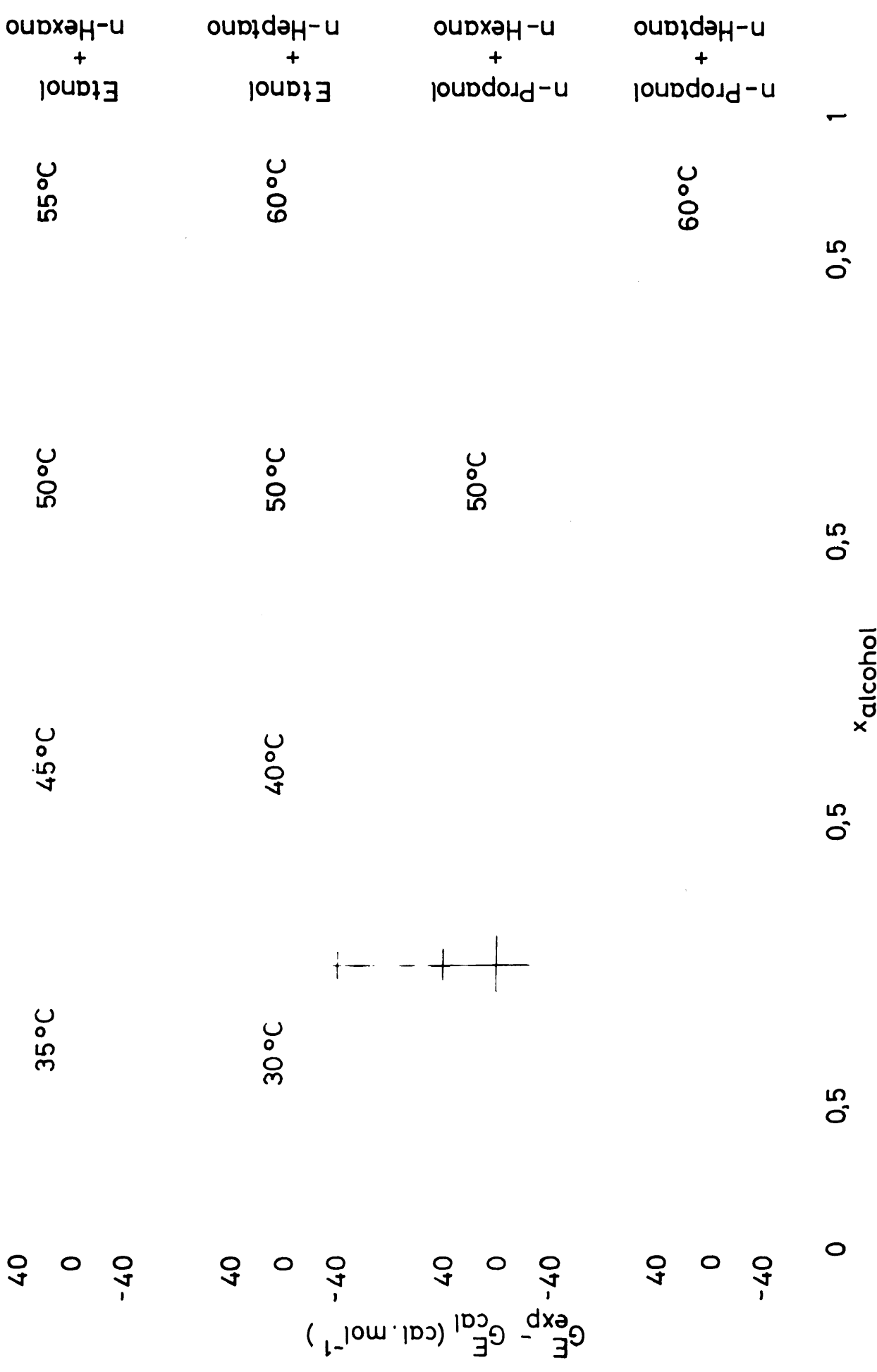


Figura 7.8.-  $G^E_{\text{exp}} - G^E_{\text{cal}}$  para  $z=8$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ .  $w$  independiente de  $T$  pero diferente para cada alcohol.

TABLA 7.31

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-OH}$ .

$w_{ab}/k$  = Valor medio para  $x = 0,5 = 165,68^\circ\text{K}$ .  $z = 4$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
$w/k = 2495,54$								
2+6	0,1		103,27		103,00	102,87	102,73	
	0,2		191,72		191,23	190,98	190,73	
	0,3		263,27		262,60	262,26	261,92	
	0,4		315,46		314,66	314,26	313,86	
	0,5		345,31		344,45	344,01	343,58	
	0,6		349,24		348,38	347,95	347,51	
	0,7		322,85		322,06	321,66	321,27	
	0,8		260,69		260,06	259,74	259,43	
	0 9		155 95		155 58	155 29	155 21	
$w/k = 2356,11$								
2+7	0,1	100,72		100,36		99,99		99,63
	0,2	188,24		187,56		186,89		186,22
	0,3	260,38		259,46		258,54		257,62
	0,4	314,50		313,41		312,31		311,21
	0,5	347,34		346,14		344,95		343,75
	0,6	354,78		353,57		352,37		351,17
	0,7	331,61		330,50		329,39		328,29
	0,8	271,12		270,23		269,34		268,45
	0 9	164 50		163 97		163 44		162 91
$w/k = 2309,03$								
3+6	0,1					75,11		
	0,2					137,84		
	0,3					186,96		
	0,4					221,05		
	0,5					238,50		
	0,6					237,44		
	0,7					215,75		
	0,8					170,95		
	0 9					100 16		
$w/k = 2792,88$								
3+7	0,1							96,09
	0,2							177,64
	0,3							242,82
	0,4							289,52
	0,5							315,21
	0,6							316,90
	0,7							291,04
	0,8							233,30
	0 9							138 43



TABLA 7.32

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-OH}$   
 $w_{ab}/k = 158,96$ .  $z = 8$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
$w/k = 1568,92^\circ\text{K}$								
2+6	0,1		99,71		99,39	99,23	99,06	
	0,2		186,53		185,93	185,64	185,34	
	0,3		258,30		257,49	257,08	256,68	
	0,4		312,37		311,41	310,93	310,45	
	0,5		345,46		344,41	343,89	343,36	
	0,6		353,40		352,35	351,82	351,20	
	0,7		330,89		329,93	329,45	328,96	
	0,8		271,06		270,29	269,91	269,52	
	0 9		164 84		164,39	164 16	163 93	
$w/k = 1519,39^\circ\text{K}$								
2+7	0,1	96,99		96,56		96,13		95,69
	0,2	182,75		181,95		181,15		180,25
	0,3	255,09		254,00		252,90		251,81
	0,4	311,26		309,95		308,64		307,33
	0,5	347,69		346,26		344,83		343,40
	0,6	359,76		358,31		356,86		355,42
	0,7	341,26		339,93		338,59		337,25
	0,8	283,81		282,73		281,65		280,57
	0 9	175 66		175 01		174 37		173 72
$w/k = 1849,03^\circ\text{K}$								
3+6	0,1					94,73		
	0,2					174,78		
	0,3					238,40		
	0,4					283,58		
	0,5					307,95		
	0,6					308,75		
	0,7					282,69		
	0,8					225,86		
	0 9					133 53		
$w/k = 1812,87^\circ\text{K}$								
3+7	0,1							93,45
	0,2							173,82
	0,3							239,18
	0,4							287,25
	0,5							315,21
	0,6							319,67
	0,7							296,41
	0,8							240,15
	0 9							144 21

TABLA 7.33

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2$ -OH  
 $w_{ab}/k = 155,99^\circ\text{K}$   $z = 12$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
$w/k = 1398,88^\circ\text{K}$								
2+6	0,1		98,85		98,51	98,34	98,18	
	0,2		185,26		184,64	184,33	184,02	
	0,3		257,08		256,23	255,81	255,39	
	0,4		311,62		310,61	310,11	309,60	
	0,5		345,51		344,41	343,87	343,32	
	0,6		354,48		353,38	352,83	352,28	
	0,7		333,00		331,99	331,49	330,98	
	0,8		273,82		273,02	272,61	272,21	
	0,9		167,25		166,77	166,53	166,29	
$w/k = 1362,78^\circ\text{K}$								
2+7	0,1	96,10		95,65		95,20		94,75
	0,2	181,42		180,59		179,76		178,93
	0,3	253,80		252,66		251,52		250,39
	0,4	310,46		309,09		307,73		306,37
	0,5	347,78		346,29		344,80		343,31
	0,6	361,02		359,51		358,01		356,50
	0,7	343,76		342,36		340,97		339,57
	0,8	287,15		286,02		284,89		283,76
	0,9	178,67		177,89		177,31		176,64
$w/k = 1649,06^\circ\text{K}$								
3+6	0,1					94,18		
	0,2					173,99		
	0,3					237,66		
	0,4					283,12		
	0,5					307,95		
	0,6					309,30		
	0,7					283,74		
	0,8					227,18		
	0,9					134,63		
$w/k = 1628,88^\circ\text{K}$								
3+7	0,1							92,83
	0,2							172,91
	0,3							238,31
	0,4							286,69
	0,5							315,21
	0,6							320,36
	0,7							297,76
	0,8							241,89
	0,9							145,70

TABLA 7.34

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2$ -OH.

$w_{ab}/k = 155,68^\circ\text{K}$

$z = 4$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
$w/k = 2445,94^\circ\text{K}$								
2+6	0,1		101,04		100,77	100,63	100,50	
	0,2		187,58		187,08	186,83	186,58	
	0,3		257,58		256,91	256,57	256,23	
	0,4		308,64		307,84	307,45	307,05	
	0,5		337,86		337,00	336,56	336,13	
	0,6		341,71		340,85	340,42	339,98	
	0,7		315,89		315,10	314,71	314,31	
	0,8		255,08		254,45	254,13	253,82	
	0 9		152 60		152 23	152 04	151 85	
$w/k = 2445,94^\circ\text{K}$								
2+7	0,1	104,95		104,58		104,22		103,85
	0,2	196,12		195,45		194,78		194,10
	0,3	271,27		270,35		269,43		268,51
	0,4	327,65		326,55		325,45		324,26
	0,5	361,84		360,64		359,45		358,25
	0,6	369,56		368,36		367,16		365,96
	0,7	341,41		344,30		343,20		342,09
	0,8	282,38		281,49		280,60		279,71
	0 9	171,32		170 79		170,26		169 73
$w/k = 2595,45^\circ\text{K}$								
3+6	0,1					85,08		
	0,2					156,15		
	0,3					211,78		
	0,4					250,38		
	0,5					270,12		
	0,6					268,91		
	0,7					344,34		
	0,8					193,59		
	0 9					113 42		
$w/k = 2595,45^\circ\text{K}$								
3+7	0,1							88,78
	0,2							164,13
	0,3							224,37
	0,4							267,53
	0,5							291,29
	0,6							292,87
	0,7							244 34
	0,8							215,63
	0 9							127 96

TABLA 7.35

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2$ -OH

$$w_{ab}/k = 158,96^\circ\text{K}.$$

$$z = 8$$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
w/k = 1554,34°K								
2+6	0,1		98,69		98,37	98,21	98,04	
	0,2		184,62		184,03	183,73	183,43	
	0,3		255,67		254,86	254,45	254,04	
	0,4		309,20		308,23	307,75	307,27	
	0,5		341,95		340,90	340,38	339,85	
	0,6		349,81		348,76	348,24	347,71	
	0,7		327,54		326,58	326,10	325,61	
	0,8		268,32		267,55	267,17	266,78	
	0,9		163,18		162,72	162,49	162,27	
w/k = 1554,34°K								
2+7	0,1	99,49		99,06		98,63		98,19
	0,2	187,45		186,65		185,85		185,05
	0,3	261,64		260,54		259,45		258,35
	0,4	319,23		317,92		316,61		315,30
	0,5	356,58		355,14		353,71		352,28
	0,6	368,92		367,48		366,03		364,58
	0,7	349,93		348,60		347,26		345,92
	0,8	291,00		289,91		288,83		287,75
	0,9	180,10		179,45		178,80		178,15
w/k = 1830,90°K								
3+6	0,1					93,74		
	0,2					172,95		
	0,3					235,90		
	0,4					280,61		
	0,5					304,73		
	0,6					305,52		
	0,7					279,74		
	0,8					223,49		
	0,9					132,13		
w/k = 1830,90°K								
3+7	0,1							94,47
	0,2							175,71
	0,3							241,78
	0,4							290,36
	0,5							318,63
	0,6							323,13
	0,7							299,61
	0,8							242,74
	0,9							145,76

TABLA 7.36

Valores calculados de  $F^E$ . Contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2$ -OH

$w_{ab}/k = 155,99^\circ\text{K}$ .

$z = 12$

Sistema	$x_1$	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
$w/k = 1389,37^\circ\text{K}$								
2+6	0,1		98,11		97,77	97,60	97,43	
	0,2		183,87		183,25	182,94	182,63	
	0,3		255,15		254,31	253,89	253,46	
	0,4		309,29		308,28	307,78	307,28	
	0,5		342,93		341,84	341,29	340,74	
	0,6		351,84		350,74	350,19	349,64	
	0,7		330,52		329,52	329,01	328,51	
	0,8		271,79		270,99	270,58	270,18	
	0,9		166,01		165,53	165,29	165,05	
2+7	0,1	98,21		97,76		97,31		96,86
	0,2	185,40		184,57		183,74		182,91
	0,3	259,35		258,21		257,07		255,93
	0,4	317,23		315,86		314,50		313,14
	0,5	355,35		353,85		352,36		350,87
	0,6	368,85		367,34		365,83		364,32
	0,7	351,19		349,79		348,39		347,00
	0,8	293,33		292,20		291,07		289,95
	0,9	182,50		181,83		181,15		180,47
$w/k = 1638,97^\circ\text{K}$								
3+6	0,1					93,57		
	0,2					172,85		
	0,3					236,09		
	0,4					281,26		
	0,5					305,93		
	0,6					307,27		
	0,7					281,89		
	0,8					225,69		
	0,9					133,74		
3+7	0,1							93,46
	0,2							174,08
	0,3							239,93
	0,4							288,64
	0,5							317,35
	0,6							322,53
	0,7							299,77
	0,8							243,52
	0,9							146,68

## 8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 8.1. Se ha montado una técnica experimental para la determinación del equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios. Entra dentro de lo que podríamos llamar métodos dinámicos.
- 8.2. Se han calibrado las distintas partes de que consta: termopar, picnómetros para medida de fracciones molares de las fases líquida y vapor, etc, así como se ha comprobado su correcto funcionamiento de conjunto midiendo las presiones de vapor del sistema:

Benceno + Ciclohexano a 70°C

obteniéndose concordancia con los de Scatchard<sup>5</sup> para este mismo sistema a esta temperatura y consistencia termodinámica en los valores obtenidos.

- 8.3. Hemos podido comprobar que es muy dificultoso, por no decir imposible, obtener con esta técnica datos termodinámicamente consistentes de presiones de vapor a temperatura constante en sistemas binarios cuyos componentes tienen una volatilidad muy diferente.

- 8.4. Se han medido las presiones de vapor en los sistemas:

Etanol + n-Hexano a 50°C

Etanol + n-Heptano a 40°C y 60°C

n-Propanol + n-Hexano a 50°C

n-Propanol + n-Heptano a 60°C

- 8.5. Se han medido, por picnometría, los volúmenes de exceso, a 25°C de los sistemas:

Metanol + Propanol

Etanol + n-Hexano

Etanol + n-Heptano

n-Propanol + n-Hexano

n-Propanol + n-Heptano

8.6. Se ha determinado la consistencia de los valores obtenidos para los sistemas citados por dos métodos:

1. Método gráfico
2. Método de Barker

8.7. A partir de los valores obtenidos y para los anteriores sistemas, se han calculado las funciones de Gibbs de exceso,  $G^E$ , así como, para cada sistema, y mediante un ajuste por mínimos cuadrados, una expresión analítica de  $G^E$  en función de las fracciones molares.

8.8. Las medidas de  $G^E$  se han usado para la comprobación del modelo de red de moléculas de diferente longitud de cadena. Se han considerado dos tipos de elementos en los que se pueden dividir las moléculas: 1)  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{OH}$ ; 2)  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

La energía de los contactos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  o  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  se ha calculado a partir de medidas de  $G^E$  del sistema Hexano + Hexadecano.

La teoría no es muy sensible a la manera de dividir las moléculas en elementos, ni al número de coordinación  $z$ .

Los resultados muestran una concordancia cualitativa aunque no pueden considerarse satisfactorios desde un punto de vista cuantitativo. Estos hechos ponen de manifiesto la simplicidad del modelo de red que no tiene en cuenta muchos de los hechos que ocurren en este tipo de moléculas, como flexibilidad de las mismas, necesidad de un potencial de interacción que varíe con la distancia, etc.

## BIBLIOGRAFIA

1. BROWN, I. Australian J.Sci.Res. A5, 530, (1952).
2. Handbook of Chemistry and Physics 45<sup>th</sup> Ed. The Chemical Rubber Co. 1964.
3. International Critical Tables.
4. BROWN, I. y EWALD, A.H. Australian J.Sci.Res. A3, 306, (1950).
5. SCATCHARD, G. et al. J.Amer.Chem.Soc. 61, 3206, (1939).
6. ROSSINI, D. et al. U.S.Nat.Bur.Stand. (Dep. Comm.), c461, (1947).
7. BROWN, I. y SMITH, F. Australian J.Sci.Res. A8, 501, (1955).
8. SCATCHARD, G., WOOD, S.E. y MOCHER, J.M. J.Amer.Chem.Soc. 61, 3206, (1939).
9. FORTZZIATI, A.F., NORRIS, W.R. y ROSSINI, D. J.Res.Nat.Bur. Stand 43, 555 (1949).
10. Dato del constructor: METTLER.
11. Dato de la casa proveedora: PIREX-SOVIREL.
12. SCATCHARD, G., WOOD, S.E. y MOCHER, J.M. J.Phys.Chem. 43, 119, (1939).
13. WILLIAMSON, A.G., Thesis, Reading (1957).
14. PEARCE, J.N. y MORTIMER, F.S. J.Amer.Chem.Soc. 40, 504, (1918).
15. BAKER, J.A., BROWN, I. y SMITH, F. Dis.Faraday Soc. 15, 142, (1953).
16. BROWN, I. y EWALD, A.H. Australian J.Sci.Res. A4, 198, (1951).
17. SCATCHARD, G. J.Amer.Chem.Soc. 68, 1957 (1946).
18. BROWN, I. y SMITH, F. Australian J.Sci.Res. A12, 407, (1959).
19. BROWN, I. y SMITH, F. Australian J.Sci.Res. A3, 264, (1954).
20. GRIFFITS, V.S. J.Chem.Soc. 1326, (1952).
21. TIMMERMAN, J. Physico-chemical constants of pure organic compounds. Elsevier. Pub. Co. (1950).
22. HAMMOND, B.R. y STONES, R.H. Trans.Faraday Soc. 51, 1641, (1955).



23. TRIGUEROS NUÑEZ, R. Tesis. Universidad de Madrid. 1967.
24. WAELBROECK, F.G. J.Chim.Phys. 54, 710, (1957).
25. FRANCIS, P.G. y McGLASHAN, M.L. J.Chem.Phys. 20, 1341, (1952).
26. HAMANN, S.D. y McMANAMEY, W.J. J.Chem.Phys. 20, 1341, (1950).
27. LAMBERT, J.D. et al. Proc.Roy.Soc. A196, 113, (1949).
28. CONNOLLY, J.F. y KANDALIC, G.A. Phys.Fluids. 3, 463, (1960).
29. BOTTOMLEY, G.A. et al. Proc.Roy.Soc. A246, 504, (1958).
30. GORNOWSKY et al. Ind.Eng.Chem. 39, 1348 (1947).
31. BOTTOMLEY, G.A. et al. J.Chem.Soc. 3800 (1958).
32. LAMBERT, J.D. et al. Proc.Roy.Soc. A226, 394, (1954).
33. COX, J.D. y STUBLEY, W. Trans.Faraday Soc. 56, 484, (1960).
34. BOTTOMLEY, G.A. et al. Nature, 193, 268, (1962).
35. ROWLINSON, J.S. En Tesis Doctoral. F.Burriel. Universidad de Madrid.
36. ROTIJANZ, L. y NAGORNOV, N. Z.Phys.Chem. A169, 20, (1934)  
Calculados por HAMAN, D. Aust.J.Chem. 12, 309, (1959).
37. McGLASHAN, M.L. y POTTER, D.J.B. Proc.Roy.Soc. A267, 478, (1962).
38. BOTTOMLEY, G.A. et al. J.Chem.Soc. 3794 (1958).
39. DIZIO, J. et al. Ind.Eng.Chem. 5, 569, (1966).
40. GRISKEY, R.G. et al. J.Chem.Eng. Data. 8, 341, (1963).
41. SMITH, L.B. et al. J.Amer.Chem.Soc. 59, 1587, (1937).
42. BATTINO, R. J.Phys.Chem. 70, 3408, (1966).
43. GUGGENHEIM, E.A. Thermodynamics. North Holland. Pub. Co. Amsterdam 1957.
44. KUDRIATSEVA, A.S. y S~~U~~SAREV, M.P. zur. Prik. Xim. 36, 1471, (1963).
45. SMYTH, C.P. y ENGEL, E.W. J.Amer.Chem.Soc. 51, 2646, (1929).
46. REDLICH, O. y KISTIR, A.T. Ind.Eng.Chem. 40, 345, (1948).
47. BARKER, J.A. Australian J.Chem. 6, 207, (1953).
48. VANNES, H.C. Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions. Pergamon Press. Oxford. 1964.

49. GUGGENHEIM,E.A. "Mixtures" Oxford Press 1952. Oxford.
50. DIAZ PEÑA,M. Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím. 59A,  
273, (1963).
51. DIAZ PEÑA,M. y BENITEZ DE SOTO,M. Anales Real Soc. Españ.  
Fís. Quím. 62A, 319, (1966).
52. McGLASHAN,M.L. y WILLIAMSON,A.G. Trans. Faraday Soc. 57,  
588, (1961).

